

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-336282**

(43)Date of publication of application : **24.11.1992**

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : **03-107040**

(71)Applicant : **mitsui toatsu chem inc**

(22)Date of filing : **13.05.1991**

(72)Inventor : **MURAKAMI SHINICHI
SASAGAWA TOMOYOSHI
ASAMI TAKUO
HIROSE SUMIO**

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a CD having a low jitter rate and a compatibility with a compact disc dedicated to readout after recording process by using a recording layer forming material which has lower than a specified percentage of a gas component generated during the pyrolysis of said material, for an optical recording medium consisting of a recording layer, a reflective layer and a protecting layer provided on a substrate.

CONSTITUTION: A recording layer 2, a reflective layer 3 and a protecting layer 4 are sequentially formed on a transparent substrate 1 where a guide groove is formed, if necessary. The recommended material which can be used for the recording layer 2 is such that it is absorbed in the wavelength zone of a semiconductor laser beam, then is thermally decomposed, if the layer beam with higher than a specified percentage of energy is absorbed, and the amount of a gas component generated at that time is 1.0×10^{-2} mol or less for each one gram of a recording layer material at the decomposition temperature of the gas component. Especially recommended is a phthalocyanine color having high light-fastness, durability and an ideal absorptive wavelength zone. If the recording layer is formed with a blend, it is ensured that the amount of the gas component generated during the pyrolysis of one gram of the blend is as described above.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-336282

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-107040	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月13日	(72) 発明者	村上 慎一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	笹川 知由 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	浅見 琢夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 1 g が熱分解するときに発生する気体成分量が 1.0×10^{-3} モル以下である物質よりなる記録層を透明基板上に設け、この記録層上に反射層を設け、さらにその上に保護層を設けた追記型コンパクトディスク (CD)。

【効果】 本発明の追記型CDは優れた記録特性をもち、ジッターが低いことを特徴としている。よって、記録後は再生専用CDと高い互換性をもつ追記型CDを提供することが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体であって、上記記録層が、上記記録層を形成する物質1gが熱分解するときに発生する気体成分量が 1.0×10^{-1} モル以下である物質よりなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記記録層がフタロシアニン色素を含有する請求項1記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録媒体、特にコンパクトディスクに対して互換性を有する追記型の光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の急速な情報化社会の進展に伴い、磁気記録媒体に比べ格段に高密度記録が可能な光記録媒体の利用・研究が盛んに行われている。この光記録媒体としては、あらかじめ情報が記録されており再生のみが可能な再生専用型、利用者によって情報の記録および再生が可能な追記型、および情報の記録・再生・消去が可能な書換え型が知られている。なかでも追記型は、書換え型よりも一般に安価で保存性に優れるため、大量のデータをコンパクトに保存しておく媒体として広く普及しつつある。この追記型の光記録媒体は、Te、Biなどの金属膜や、シアニン、フタロシアニンなどの色素膜等を基板上に記録層としてもっており、レーザー光を照射してこの記録層に物理的および/あるいは化学的変化を起こさせてビットを形成することによって情報を記録し、このビットを記録時よりも十分に弱いレーザー光によって読みだして再生を行うものである。このような光記録媒体では、ビット形成を容易にするため記録層上に空間を確保するのが一般的である。具体的には、記録層をもった基板2枚を、記録層が対向しかつ2枚の基板の間に空隙ができるように貼り合わせた、いわゆるエアサンドイッチ構造がとられる。

【0003】 一方、再生専用型の光記録媒体が、コンパクトディスク(CD)やレーザーディスクなどとして広く一般に普及しているのは周知の通りである。この光記録媒体の構造を図1に示す。この光記録媒体は、あらかじめ基板1にビットを形成しておき、そのビット形成面にAu、Al等の金属層を反射層3として設け、さらにその上に保護層4を形成したものである。なかでもCDは、これまでの音楽レコードに比べ取り扱いやすく半永久的に使用できるという利点から、わが国においてはレコードにとって代わりつつある。このようにCDが広く利用されるにつれて、このCDの再生装置であるコンパクトディスクプレーヤー(CDプレーヤー)もレコードプレーヤーに肩を並べるほど広く普及している。このようにきわめて広く普及しているCDは、一般にスタンパーと呼ばれる原盤をもとにして射出成形によって情報ビ

ットをもつ基板を作製する。この方法では同じCDを大量にかつ安価に製造することは容易であるが、スタンパーが高価なため、少量のCDを作製することには向いていない。また当然のことながら、CDは再生専用であるため、利用者が自由に音楽や情報を記録することは不可能である。したがって、少量のCDを安価に作製するため、あるいは利用者が自由に記録を行うために、記録可能なCD(追記型CD)の実用化が望まれている。

【0004】 この追記型CDには、記録後は通常の再生専用CDと互換性があることが求められる。つまり、重要なことは、記録後の追記型CDを、広く一般に普及しているCDプレーヤーで再生できる必要があることである。このため、通常のエアサンドイッチ型の追記型光記録媒体では、その厚さおよび反射率の点でこれを追記型CDへ利用することはできない。すなわち、CDはその厚さが1.2mmと規定されているため、エアサンドイッチ構造でこの厚さまで薄くすることは非常に困難である。さらに、通常の追記型光記録媒体の反射率は780nmの波長において最大でも30~40%程度であるため、CDで要求される反射率(少なくとも65%以上)を達成することはほとんど不可能であることである。また、CDの場合再生信号はビットの長さを検出するビット長検出方式であるのに対し、通常の追記型光記録媒体はビットの位置を検出するビット位置検出方式であるので、追記型CDではこのビット長検出方式で正しく記録が行われるように媒体を最適化する必要もある。

【0005】 ところで、図2に示すように、基板1上に記録層2を設け、その上に反射層3を設けて、さらに必要に応じてその上に保護層4を設けた単板型の光記録媒体が知られている。このような媒体は、単板型であるためその厚さを薄くすることが容易であり、かつ高い反射率をもつ反射膜を利用することによって媒体の反射率を高くすることもできる。したがって、このタイプの光記録媒体は追記型CDとして利用できる可能性をもっている。実際、最近になって、このタイプの追記型CDが発表された(日経エレクトロニクスNo.465,107項,1989年1月23日発行)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 追記型CDは上述したように、記録後には再生専用CDと互換性があり、市販のCDプレーヤーで再生できる必要がある。このため、記録後の追記型CDはエラーレート、歪調度、反射率、ジッターなどの種々の特性を満足する必要がある。ところが、本発明者らが検討したところによると、上記の発表された追記型CDはこれら諸特性を完全に満足するものではなく、特にジッターについては十分に低いとは言えないことがわかった。このジッターが高くなると、それにつれてエラーが発生しやすくなり、最悪の場合は、媒体が再生不良に陥る恐れがあり、重大な問題となるのである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、記録層として用いた物質が分解時に発生する気体成分量が光記録媒体の記録特性を大きく左右していることを見だし本発明に至ったものである。すなわち、本発明にかかる光記録媒体は、基板上に記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体であって、上記記録層が、上記記録層を形成する物質1gが熱分解するときに発生する気体成分量が 1.0×10^{-3} モル以下である物質よりなることを特徴とするものである。本発明の光記録媒体の構成は図2に示した単板型の光記録媒体と基本的には同じである。すなわち、必要に応じてブリググループ（案内溝）を形成した透明な基板1の上にレーザー光を吸収してピットを形成する記録層2が設けられており、その記録層の上に反射率を増大させるための反射層3が設けられており、さらにその上に記録層および反射層を保護するための保護層4が設けられているものである。

【0008】上記基板の材質としては、半導体レーザーの光を実質的に透過し、通常の光記録媒体に用いられる材料ならばいかなるものも使用できる。たとえば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アモルファスポリオレフィンなどの高分子材料、或いはガラスなどの無機材料等を利用できる。必要に応じて、これらの材料を射出成形によって、或いは2P法などによってブリググループを形成した基板とする。本発明の記録層として用いることができる物質は、半導体レーザー光の波長域に吸収を有し、一定以上のエネルギーをもつレーザー光を吸収した際に熱分解し、このときに発生する気体成分量がその分解温度において記録層物質1gあたり 1.0×10^{-3} モル以下である物質であればいかなるものであってもよい。たとえば、以下のような半導体レーザー波長域に吸収を有する各種の有機色素のうち、上記の発生気体成分量の条件を満足するものを用いることができる。すなわち、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクワリリウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノロン系色素、アントラキノロン系色素、N1, C1などの金属塩系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、アゾ系色素などを挙げることができる。なかでも、フタロシアニン系色素はその高い耐光性・耐久性、ならびにその吸収波長域から特に好ましいものである。これらの色素は単独で用いてもよいし、2種類以上の色素を混合して用いてもよい。また、必要に応じて紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャー、結合剤等の添加物質を加えることもできる。

このような混合物より記録層を形成する場合は、この混合物1gが熱分解するときに発生する気体成分量が 1.0×10^{-3} モル以下であるようにすればよい。したがって、レーザー光を吸収する物質のみでは上記気体成分量の条件を満足しないものであっても、これに他の物質を添加することによって上記気体成分量の条件を満たすような記録層を形成させることも可能である。

【0009】熱分解時に発生する気体成分量は、たとえば暴走反応測定装置などを用いて熱分解時の圧力上昇量より実測することが可能である。このとき、圧力測定部の温度が熱分解温度よりも低くなる場合があるので注意が必要である。このような場合、温度の補正を行って発生気体成分量を算出してもよい。これらの物質を、上記基板上に均一な膜として成膜し、記録層を形成させる。このとき、反射層を形成後に十分な反射率が得られるように、あらかじめ記録層の膜厚および光吸収成分の濃度を調整する。

【0010】この記録層を形成する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法などの塗布法を用いることができる。これは、記録層として用いる物質を溶剤に溶解して塗布液を調整し、これを上記基板上に塗布後、乾燥して成膜するものである。このときの溶剤としては、以下のような各種有機溶剤が利用可能である。すなわち、n-ヘキサン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンのエーテル；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ；メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールなどを用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、これらの溶剤を用いる場合、記録層として用いる物質を溶解するだけでなく、このとき用いる基板に対してダメージを与えないものを選択する必要はあることは言うまでもない。

【0011】記録層を形成する方法として、真空蒸着法も用いることができる。これは真空槽内に記録層として用いる物質と基板を所定の配置にセットして、十分な真空中で記録層物質を加熱蒸発させて基板上に成膜するものである。この方法は記録層物質の溶剤への溶解性が低く、記録層物質を溶解しかつ基板にダメージを与えない溶剤が選択できない場合などに有効である。記録層の厚みは、通常30～500nm程度である。上記記録層と上記基板との間に、塗布溶剤に対する耐性を向上させるため、記録層の劣化防止などのため各種の下地層を設けることも可能である。この下地層としては、たとえば、ポリカ

ーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの高分子物質、 SiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 AlN などの無機物を用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。

【0012】記録層上には、反射層を形成する。この反射層の材料としては半導体レーザーの波長において十分高い反射率をもつもの、たとえば、 Au 、 Ag 、 Al 、 Cu 、 Cr 、 Ni などの金属を用いることができる。また、低屈折率物質と高屈折率物質を交互に重ね合わせた多層膜反射層を用いることもできる。このうち、 Au 、 Al 等の金属膜はスパッタ等によって光反射率の高い反射層が容易に得られるので、好適である。これらの物質はスパッタ、蒸着等の方法で記録膜上に形成することができる。反射層の厚みは、通常30～500nm程度である。

【0013】この記録層と反射層の間に、反射率を向上させるため、記録層と反射層の間の接着力を向上させるため等の目的で中間層を設けることもできる。この中間層として用いることができる物質の例としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの高分子物質、 SiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 AlN などの無機物、シランカップリング剤などを挙げることができる。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。反射層上には、保護層を設ける。この保護層は記録膜および反射膜を保護できるものならば*

*特に限定されない。たとえば、ポリカーボネート、アクリル、ポリスチレン、塩化ビニル、エポキシ、ポリエステルなどの高分子材料、あるいは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlN などの無機物を用いることができる。なかでも、紫外線硬化アクリル樹脂は、容易に保護層を形成できるので好適である。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。なお、保護層の厚みは、通常1～15 μm 程度である。

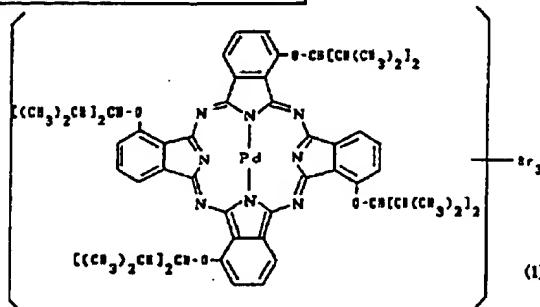
【0014】

【実施例】以下本発明の実施例を示す。

【実施例1】フタロシアニン色素(化1)式(1) 1.6gをエチルシクロヘキサン50mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この溶液をスパイラルグループ(トラックピッチ1.6 μm 、溝幅0.45 μm 、溝深さ0.13 μm)付きの外径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート製の射出成形基板上にスピコートした後、60℃で12時間乾燥して記録層を形成した。このときの記録層膜厚は130nmであった。次に、この記録層上に Au を90nmスパッタし反射層を形成した。さらにこの反射層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピコート後、紫外線を照射し硬化させ、厚さ4 μm の保護層を形成した。

【0015】

【化1】



【0016】また、暴走反応測定装置ARC(コロンビアサイエンティフィックインダストリーズコーポレーション製)によって、この色素(化1)式(1)の熱分解時の発生ガス量を測定したところ、色素1gあたり 2.2×10^{-3} モルであった。このようにして作製した光記録媒体に、光ディスク評価装置DDU-1000(パルステック工業製、レーザー波長781nm)およびCDエンコーダーDA-3531(KENWOOD(株)製)を用いて、線速度1.3m/s・記録レーザーパワー7mWで記録した。この記録媒体を市販のCDプレーヤーで再生したときのジッターをジッターメーターLJM-1851(LEADER社製)で測定したところ、ビット16ns、ランド20nsと十分低い値で

あった。

【0017】【実施例2】シアニン色素NK529(日本感光色素(株)製)0.85gおよびシアニン色素NK2929(日本感光色素(株)製)0.81gを2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール60mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この溶液をスパイラルグループ(トラックピッチ1.6 μm 、溝幅0.51 μm 、溝深さ0.14 μm)付きの外径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート製射出成形基板上にスピコートした後、60℃で12時間乾燥して記録層を形成した。このときの記録層膜厚は120nmであった。次に、この記録層上に Au を90nmスパッタし反射層を形成した。さらにこの反射層上に紫外線硬化樹脂SD-

(5)

(5)

特開平4-336282

17 (大日本インキ化学工業(株)製)をスピコート後、紫外線を照射し硬化させ、厚さ4.5 μ mの保護層を形成した。また、実施例1で用いた暴走反応測定装置でこの記録層として用いた色素混合物の発生ガス量を測定したところ、色素混合物1gあたり4.1 $\times 10^{-1}$ モルであった。このようにして作製した光記録媒体に、記録レーザーパワーを6.5mWとしたこと以外は実施例1と全く同様にして記録を行った。この記録媒体を市販のCDプレーヤーで再生したときのジッターを実施例1と同じジッターメーターで測定したところ、ビット17ns、ランド18nsと十分低い値であった。

【0018】【比較例1】アゾ色素ソルベントブラック3(東京化成(株)製)1.4gをメチルセロソルブ50mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この溶液を実施例1で用いたポリカーボネート製射出成形基板上にスピコートした後、60℃で12時間乾燥して記録層を形成した。このときの記録層膜厚は130nmであった。次に、この記録層上にAuを90nmスパッタし反射層を形成した。さらにこの反射層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピコート後、紫外線を照射し硬化させ、厚さ4 μ mの保護層を

形成した。また、実施例1で用いた暴走反応測定装置でこの記録層として用いた色素混合物の発生ガス量を測定したところ、色素混合物1gあたり1.3 $\times 10^{-1}$ モルであった。このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と全く同様にして記録を行った。この記録媒体を市販のCDプレーヤーで再生したときのジッターを実施例1と同じジッターメーターで測定したところ、ビット31ns、ランド38nsと非常に高い値を示した。

【0019】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、良好な記録特性をもつ追記型CDを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

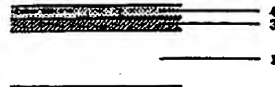
【図1】再生専用CDの断面図である。

【図2】反射層をもつ単板型の光記録媒体の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

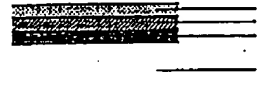
【図1】



【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

【図2】



【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

フロントページの続き

(72)発明者 広瀬 純夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Laid-Open Publication (A)

(11) Patent Laid-Open Publication No.H4-336282

(43) Date of Laid-Open Publication: November 24, 1992

(51) Int. Cl. ⁵	ID Code	Internal Reference No.	FI	Theme Code
B41M 5/26				
G11B 7/24	516	7215-5D		
		8305-2H	B41M 5/26	Y

Request for Examination: Not requested

Number of Claims: 2 (Total number of pages:5)

(21) Patent Application No.H3-107040

(22) Filing Date: May 13, 1991

(71) Applicant: 000003126

Mitsui Toatsu Chemical Co.

2-5 Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku , Tokyo

(72) Inventor: Shin'ichi Murakami

c/o Mitsui Toatsu Chemical Co.,

1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Tomoyoshi Sasakawa

c/o Mitsui Toatsu Chemical Co.,

1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Takuo Asami
c/o Mitsui Toatsu Chemical Co.,
1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Sumio Hirose
c/o Mitsui Toatsu Chemical Co.,
1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

(54) [Title of the Invention] OPTICAL RECORDING MEDIUM

[Patent Claims]

[Claim 1] An optical recording medium having a recording layer, a reflecting layer, and a protective layer formed in this order on a substrate, wherein said recording layer is composed of a substance such that the quantity of gas component generated when 1 g of the substance forming said recording layer is thermally decomposed is no more than 1.0×10^{-2} mol.

[Claim 2] The optical recording medium according to Claim 1, wherein said recording layer contains a phthalocyanine dye.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to an optical recording medium, more specifically to a write-once read-many optical recording medium which is compatible with compact disks.

[0002]

[Prior Art] Recent rapid transition to the information society has been accompanied by intensive utilization and research of optical recording media capable of high-density recording greatly superior to that of magnetic recording media. Known optical recording media include media of a read-only type which can reproduce only the information that has been recorded in advance, media of a write-once read-many type which allow the user to record and reproduce information, and media of rewritable type in which information can be recorded, reproduced, and erased. Because the write-once read-many media are typically less expensive than the rewritable media and superior thereto in terms of storage capacity, they have come into wide use for compact storage of a large amount of data. An optical recording medium of a write-once read-many type comprises a metal film of Te, Bi, and the like, and a dye film, for example, of cyanine, phthalocyanine, and the like as a recording layer on a substrate. In such a medium, information is recorded by irradiating the recording layer with a laser beam and causing physical and/or chemical changes therein, thereby forming pits, and the recorded information is reproduced by reading the pits with a laser beam sufficiently less intensive than that used during recording. With such an optical recording medium, a space is typically ensured above the recording layer to facilitate pit formation. More specifically, the so-called air sandwich structure is used in which two substrates comprising recording layers are bonded so that the recording layers face each other and a gap can be formed between the two substrates.

[0003] On the other hand, it is well known that read-only optical storage media are generally widely spread as compact disks (CD) and laser disks. The structure of such an optical recording medium is shown in FIG. 1. In the optical recording medium, pits are formed in advance on a substrate 1, a metal layer of Au, Al, and the like is provided as a reflecting layer 3 on the pit formation surface, and then a protecting layer 4 is formed thereon. Among such optical recording media, CDs have an advantage over the conventional musical records in that they are easier to handle and can be used almost indefinitely. For this reason, in Japan, CDs are used instead of records. Following such a wide usage of CDs, compact disk players (CD players) have also become spread as widely as record players. In the manufacture of CDs that have thus become so widely spread, a substrate having information pits is fabricated by injection molding typically based on a template called a stamper. With this method identical CDs are readily manufactured at a low cost and on a large scale. However, because the stampers are expensive, they are not suitable for small-lot fabrication of CDs. Obviously, because such CDs are designed for reproduction only, the user cannot freely record music or data. Therefore, putting recordable CDs (write-once read-many CDs) to practical use is desirable from the standpoint of fabricating small-lot CDs at a low cost and allowing the user to conduct recording freely.

[0004] Upon completion of recording, such write-once read-many CDs are required to be compatible with the usual read-only CDs. In other words, it is important that the recorded write-once read-many CDs can be reproduced on the CD players that have come into wide and general use. For this reason, the usual sandwich-type write-once read-many optical recording medium cannot be used for write-once read-many CDs because of its thickness and reflection factor.

Thus, because CDs have a standard thickness of 1.2 mm, the thickness of air sandwich structures is very difficult to reduce to this level. Moreover, the reflection factor of the usual write-once read-many optical recording medium is about 30-40%, as a maximum, at a wavelength of 780 nm. Therefore, the reflection factor required for CDs (at least no less than 65%) is practically impossible to attain. In addition, the reproduction signal in the case of CD is that of a pit length detection system in which a pit length is detected, whereas in the usual write-once read-many optical recording medium, a pit position detection system is used in which a pit position is detected. Therefore, in addition, the medium has to be optimized so that recording can be accurately conducted with the pit length detection system in the write-once read-many CDs.

[0005] An optical recording medium of a single sheet type is known in which, as shown in FIG. 2, a recording layer 2 is provided on a substrate 1, a reflecting layer 3 is provided thereupon, and a protective layer 4 is, if necessary, provided thereupon. Because such a medium has a single-sheet configuration, the thickness thereof can be easily decreased. Moreover, the reflection factor of the medium can be increased by using a reflecting film with a high reflection factor. Therefore, optical recording media of this type can be used for write-once read-many CDs. A write-once read-many CD of this type has recently been disclosed in open publication (Nikkei Electronics No. 465, p. 107. Published on January 23, 1989).

[0006]

[Problems Addressed by the Invention] The recorded write-once read-many CDs are required, as described hereinabove, to be compatible with read-only CDs and suitable for reproduction on the commercial CD players. For this reason, the write-once read-many CDs

have to meet the requirements imposed on various characteristics such as error rate, degree of modulation, reflection factor, jitter, and the like. However, the research conducted by the inventors showed that the above-mentioned openly disclosed write-once read-many CD does not meet all the above-mentioned requirements. In particular, it was found that this CD does not have a sufficiently low jitter. High jitter easily causes errors and, in the worst case, may become a serious problem, degrading the quality of reproduction from the medium.

[0007]

[Means to Resolve the Problems] The inventors have conducted a comprehensive study aimed at the resolution of the above-described problems and have found that the quantity of gas component generated during decomposition of a substance used for the recording layer greatly affects the recording characteristic of the optical recording medium. This finding led to the creation of the present invention. Thus, the optical recording medium in accordance with the present invention comprises a recording layer, a reflecting layer, and a protective layer provided in the order of description on a substrate, wherein the recording layer is composed of a substance such that the quantity of gas component generated when 1 g of the substance forming the recording layer is thermally decomposed is no more than 1.0×10^{-2} mol. The structure of the optical recording medium in accordance with the present invention is basically identical to that of the single-sheet optical recording medium shown in FIG. 2. Thus, a recording layer 2 for forming pits by absorbing laser radiation is provided on a transparent substrate 1 having pre-grooves (guide grooves) formed therein, if necessary. A reflecting layer 3 for increasing the reflection factor is provided on the recording layer, and a protective layer 4 for protecting the recording layer and reflecting layer is provided on the reflecting layer.

[0008] Any material can be used for the substrate, provided it is substantially transparent for semiconductor laser radiation and can be employed with the usual optical recording medium. Examples of suitable materials include polymeric materials such as polycarbonate resins, acrylic resins, polystyrene resins, vinyl chloride resins, epoxy resins, polyester resins, amorphous polyolefins, and the like or inorganic materials such as glass and the like. If necessary, pre-grooves can be formed on the substrate by injection molding those materials or by employing a 2P method and the like. Any substance can be used for the recording layer in accordance with the present invention, provided that it can absorb radiation within a wavelength range of semiconductor lasers and thermally decomposes on absorbing laser radiation with the energy above the preset level, and that the quantity of gas component generated during thermal decomposition is no more than 1.0×10^{-2} mol per 1 g of the substance forming the recording layer. For example, among a variety of the below-described organic dyes capable of absorbing radiation within the semiconductor laser wavelength range, those that satisfy the aforesaid requirement relating to the quantity of generated gas component can be used. Examples of suitable dyes include phthalocyanine dyes, naphthalocyanine dyes, cyanine dyes, squarylium dyes, pyrilium dyes, thiopyrilium dyes, azulenium dyes, naphthoquinone dyes, anthraquinone dyes, dyes containing metal salts such as salts of Ni, Cr, and the like, indophenol dyes, triphenylmethane dyes, xanthene dyes, indanthrene dyes, indigo dyes, thioindigo dyes, merocyanine dyes, thiazine dyes, acridine dyes, oxazine dyes, azo dyes, and the like. Among them, phthalocyanine dyes are especially preferred because of their high resistance to light, endurance, and absorption wavelength range. Those dyes may be used individually or in a mixture of two or more thereof. Furthermore, if necessary, additives such as UV absorbers,

singlet oxygen quenchers, and the like, can be added. When a recording layer is formed from such mixtures, the content of gas component generated when 1 g of the mixture is thermally decomposed may be no more than 1.0×10^{-2} mol. Therefore, even when the aforesaid condition relating to the quantity of gas component is not satisfied with only the substance absorbing laser radiation, a recording layer can be formed such that aforesaid condition relating to the quantity of gas component is satisfied by the addition of another substance thereto.

[0009] The quantity of gas component generated during thermal decomposition can be measured by the degree of pressure increase during thermal decomposition, for example, with a rapid acceleration reaction measurement device. Such measurements should be conducted carefully because the temperature of the pressure measurement unit sometimes becomes lower than the thermal decomposition temperature. In such a case, the generated quantity of gas component may be calculated by conducting temperature correction. The above-described substances are caused to form a uniform film on the substrate and a recording layer is formed. At this time, the recording layer thickness and the concentration of light-absorbing components are adjusted in advance so as to obtain a sufficient reflection factor after the reflecting film is formed.

[0010] A variety of coating methods, such as a spin coating method, a dip coating method, a bar coating method, and the like, can be used for forming the recording layer. The deformation process comprises dissolving the substance used for the recording layer in a solvent to prepare a coating solution, coating the solution on the above-mentioned substrate, and then drying to form a film. A variety of the below-described organic solvents can be used as the above-mentioned solvent. Thus, the examples of suitable solvents include aliphatic hydrocarbons such as n-

hexane, n-octane, isooctane, cyclohexane, and the like, aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, and the like, halogenated hydrocarbons such as 1,2-dichloroethane, chloroform, and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, and the like, ethers such as diethyl ether, dibutyl ether, dioxane, and the like, cellosolves such as methyl cellosolve, ethyl cellosolve, and the like, ketones such as methyl ethyl ketone, cyclohexanone, and the like, esters such as ethyl acetate, butyl acetate, and the like, and fluorinated alcohols such as 2,2,3,3-tetrafluoropropanol. Those organic solvents may be used individually or in a mixture thereof. It goes without saying that when those solvents are used, the solvent selected should not only dissolve the substance used for the recording layer, but also cause no damage to the substrate used.

[0011] A vacuum vapor deposition method can be also used for forming the recording layer. With this method, the substance used for the recording layer and the substrate are set in the prescribed arrangement inside a vacuum vessel and the recording layer substance is heated and evaporated to form a film on the substrate under a sufficient degree of vacuum. This method is effective when the recording layer substance has poor solubility in solvents and when a solvent that can dissolve the recording layer substance without causing damage to the substrate cannot be selected. The recording layer thickness is usually about 30-500 nm. In order to improve resistance to coating solvents or to prevent degradation of the recording layer, a variety of prime layers can be provided between the recording layer and the substrate. Examples of such prime layers include polymeric substances such as polycarbonates, poly(methyl methacrylate), polystyrene, and the like, and inorganic substances such as SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , AlN , and the like. Those substances may be used individually or in a mixture thereof. Furthermore, two or more thereof may be used in a stack as a multilayer film.

[0012] A reflecting layer is formed on the recording layer. Materials with a high reflection factor at a wavelength of semiconductor lasers, for example, metals such as Au, Ag, Al, Cu, Cr, Ni, and the like, can be used for the reflecting layer. Furthermore, a reflecting layer consisting of a multilayer film in which a substance with a low refractive index and a substance with a high refractive index are laminated alternately can be also used. In this case metal films of Au, Al, and the like are preferred because a reflecting layer with a high optical reflection factor can be readily obtained by sputtering or the like. Those substances can be used to form a film on the recording film by sputtering, vapor deposition, or other methods. The reflecting layer thickness is usually about 30-500 nm.

[0013] With the object of improving the reflection factor and increasing the adhesive strength between the recording layer and reflecting layer, an interlayer can be provided between the recording layer and reflecting layer. Examples of substances that can be used for the interlayer include polymeric substances such as polycarbonates, poly(methyl methacrylate), polystyrene, and the like, inorganic substances such as SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , AlN , and the like, silane coupling agents and the like. Those substances may be used individually or in a mixture thereof. Furthermore, two or more thereof may be used in a stack as a multilayer film. A protective layer is provided on the reflecting layer. No limitation is placed on the protective layer, provided it can protect the recording layer and reflecting layer. Examples of substances suitable for the protective layer include polymeric substances such as polycarbonates, acrylics, polystyrene, polyvinyl chloride, epoxys, polyesters, and the like, and the like, or inorganic substances such as SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , and the like. Among them, UV-curable acrylic resins are preferred because

they can readily form a protective layer. Those substances may be used individually or in a mixture thereof. Furthermore, two or more thereof may be used in a stack as a multilayer film. The protective layer thickness is usually about 1-15 μm .

[0014]

[Examples] The examples of the present invention will be described below.

[Example 1] A coating solution was prepared by dissolving 1.6 g of phthalocyanine dye [Formula 1] represented by formula (1) in 50 mL of ethylcyclohexane. A recording layer was formed by spin coating the solution on an injection molded polycarbonate substrate with an outer diameter of 120 mm and a thickness of 1.2 mm that was provided with a spiral groove (track pitch 1.6 μm , groove width 0.45 μm , groove depth 0.13 μm), followed by drying for 12 hours at a temperature of 60°C. The recording film thickness was 130 nm. A reflecting layer was then formed by sputtering Au to a thickness of 90 nm on the recording layer. A protective layer with a thickness of 4 μm was then formed by spin coating a UV-curable resin SD-17 (manufactured by Dainippon Inks and Chemicals, Inc.) on the reflecting layer and then curing by irradiation with UV radiation.

[0015]

[Formula 1]

[0016] The quantity of gas generated during thermal decomposition of the dye [Formula 1] represented by formula (1) was measured with an accelerated rate reaction measurement device ARC (manufactured by Columbia Scientific Industries Corp.). The result was 2.2×10^{-3} mol per

1 g of the dye. Recording on the optical recording medium thus fabricated was conducted at a linear speed of 1.3 m/s and recording laser power of 7 mW by using an optical disk evaluation device DDU-1000 (manufactured by Pulstec Industries Co., Ltd., laser wavelength 781 nm) and a CD encoder DA-3531 (manufactured by KENWOOD Co., Ltd.). Jitter occurring during reproduction of the recording medium on a commercial CD player was measured with a jitter meter LJM-1851 (manufactured by LEADER Co.). Sufficiently low values of pit 16 ns and land 20 ns were obtained.

[0017] [Example 2] A coating solution was prepared by dissolving 0.85 g of cyanine dye NK529 (manufactured by Nippon Kanko Shikiso K. K.) and 0.81 g of cyanine dye NK2929 (manufactured by Nippon Kanko Shikiso K. K.) in 60 mL of 2,2,3,3-tetrafluoropropanol. A recording layer was formed by spin coating the solution on an injection molded polycarbonate substrate with an outer diameter of 120 mm and a thickness of 1.2 mm that was provided with a spiral groove (track pitch 1.6 μm , groove width 0.51 μm , groove depth 0.14 μm), followed by drying for 12 hours at a temperature of 60°C. The recording film thickness was 120 nm. A reflecting layer was then formed by sputtering Au to a thickness of 90 nm on the recording layer. A protective layer with a thickness of 4.5 μm was then formed by spin coating a UV-curable resin SD-17 (manufactured by Dainippon Inks and Chemicals, Inc.) on the reflecting layer and then curing by irradiation with UV radiation. The quantity of gas generated by the dye mixture used as the recording layer was measured with the accelerated rate reaction measurement device used in Example 1. The result was 4.1×10^{-3} mol per 1 g of dye mixture. Recording on the optical recording medium thus fabricated was conducted in the same manner as in Example 1, except that the recording laser power was 6.5 mW. Jitter occurring during reproduction of the

recording medium on a commercial CD player was measured with the jitter meter identical to that used in Example 1. Sufficiently low values of pit 17 ns and land 18 ns were obtained.

[0018] [Comparative Example 1]

A coating solution was prepared by dissolving 1.4 g of azo dye Solvent Black 3 (manufactured by Tokyo Kasei K. K.) in 50 mL of 2 methyl cellosolve. A recording layer was formed by spin coating the solution on an injection molded polycarbonate substrate identical to that used in Example 1, followed by drying for 12 hours at a temperature of 60°C. The recording film thickness was 130 nm. A reflecting layer was then formed by sputtering Au to a thickness of 90 nm on the recording layer. A protective layer with a thickness of 4 μm was then formed by spin coating a UV-curable resin SD-17 (manufactured by Dainippon Inks and Chemicals, Inc.) on the reflecting layer and then curing by irradiation with UV radiation. The quantity of gas generated by the dye mixture used as the recording layer was measured with the accelerated rate reaction measurement device used in Example 1. The result was 1.3×10^{-2} mol per 1 g of dye mixture. Recording on the optical recording medium thus fabricated was conducted in absolutely the same manner as in Example 1. Jitter occurring during reproduction of the recording medium on a commercial CD player was measured with the jitter meter identical to that used in Example 1. Very high values of pit 31 ns and land 38 ns were obtained.

[0019]

[Effect of the Invention] As described above, in accordance with the present invention, a write-once read-many CD with good recording characteristic can be provided.

[Brief Description of the Invention]

FIG. 1 is a cross-sectional view of a read-only CD; and

FIG. 2 is a cross-sectional view illustrating an example of a single-plate optical recording medium comprising a reflecting layer.

[Explanation of Reference Numerals]

- 1 SUBSTRATE
- 2 RECORDING LAYER
- 3 REFLECTING LAYER
- 4 PROTECTIVE LAYER

FIG. 1

- 1 SUBSTRATE
- 3 REFLECTING LAYER
- 4 PROTECTIVE LAYER

FIG. 2

- 1 SUBSTRATE
- 2 RECORDING LAYER
- 3 REFLECTING LAYER
- 4 PROTECTIVE LAYER

⑬ 日本国特許庁 (J P)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-179792

⑰ Int. Cl.:

識別記号

庁内整理番号

⑱ 公開 昭和61年(1986)8月12日

B 41 M 5/26
G 03 C 1/72
G 11 B 7/24

7447-2H

8205-2H

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑲ 発明の名称 光熱変換記録媒体

⑳ 特 願 昭60-19885

㉑ 出 願 昭60(1985)2月6日

㉒ 発 明 者	大 竹 猛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉓ 発 明 者	片 桐 一 春	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉔ 発 明 者	小 口 芳 弘	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉕ 発 明 者	高 須 義 雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉖ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉗ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄		

明 細 書

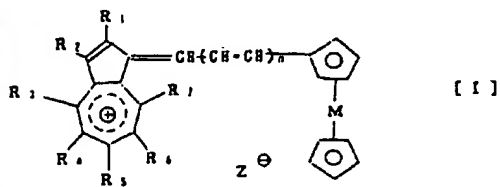
1. 発明の名称

光熱変換記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 [I] で表わされるアズレニウム塩化合物を含有することを特徴とする光熱変換記録媒体。

一般式 [I]

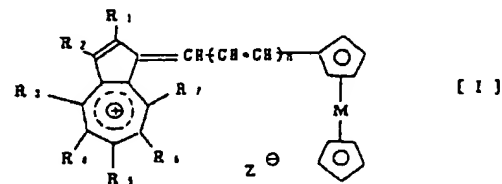


〔但し、一般式 [I] において、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ および R_7 は水素原子、ハロゲン原子又は1個の有機残基のいずれか一様、又は R_1 と R_2, R_2 と R_3, R_3 と R_4, R_4 と R_5, R_5 と R_6 および R_6 と R_7 の組

合せのうち、少なくとも1つの組合せで形成された置換又は不置換の縮合環を表わす。 M はメタロセンを形成する金属元素を、 n は0又は1の数を表わす。 Z^{\ominus} はアニオン残基を表わす。]

(2) 前記光熱変換記録媒体が基体上に下記一般式 [I] で表わされるアズレニウム塩化合物を含有する被膜を形成してなる特許請求の範囲第1項記載の光熱変換記録媒体。

一般式 [I]

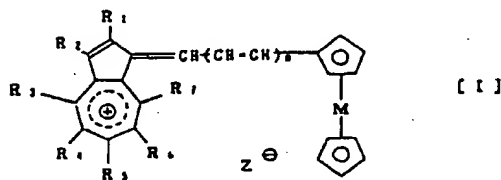


〔但し、一般式 [I] において、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ および R_7 は水素原子、ハロゲン原子又は1個の有機残基のいずれか一種、又は R_1 と R_2, R_2 と R_3, R_3 と R_4, R_4 と R_5, R_5 と R_6 および R_6 と R_7 の組

合せのうち、少なくとも1つの組合せで形成された置換又は未置換の組合順を要す。Mはメタロセンを形成する金属元素を、nは0又は1の数を要す。Z[⊖]はアニオン残基を要す。]

(3) 前記光熱変換記録媒体が下記一般式【I】で表わされるアズレニウム塩化合物を含有する液晶組成物を有する液晶素子からなる特許請求の範囲第1項記載の光熱変換記録媒体。

一般式【I】



【但し、一般式【I】において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆およびR₇は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基のいずれか一種、又はR₁とR₂、R₂とR₃、R₃とR₄、R₄とR₅、R₅とR₆およびR₆とR₇の組

成したレーザを発生し、このレーザ光線が照射された表面のみがビットを形成し、このビットをらせん状又は円形トラックの形態で形成する。レーザ応答層はレーザ・エネルギーを吸収して光学的に検出可能なビットを形成できる。例えばヒートモード記録方式では、レーザ応答層に照射されたレーザ・エネルギーを吸収し、熱的エネルギーに変換され、その個所に蒸発または変形により小さな凹部（ビット）を形成できるか、あるいはその個所に光学的に検出可能な化学変化によって生じる酸化膜、反射率差、または誘電率を有するビットを形成できる。

この光ディスクに記録された情報は、レーザをトラックに沿って走査し、ビットが形成された部分とビットが形成されていない部分の光学的変化を読み取ることによって検出される。例えば、レーザがトラックに沿って走査され、ディスクにより反射されたエネルギーがフォトディテクターによってモニターされる。ビットが形成されていない時、フォトディテクターの出力は低下し、一

特開昭61-179792 (2)

合せのうち、少なくとも1つの組合せで形成された置換又は未置換の組合順を要す。Mはメタロセンを形成する金属元素を、nは0又は1の数を要す。Z[⊖]はアニオン残基を要す。]

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、レーザ等により光熱変換効果を利用して情報を高密度に記録し、これを再生する光熱変換記録媒体に関し、詳しくはレーザ等の可視および近赤外域の波長の光を効率的に吸収し、熱的エネルギーに変換し、高密度の記録および光学の再生が可能な光熱変換記録媒体に関するものである。

【従来の技術】

光ディスク技術で用いる光熱変換記録媒体は、基体上に設けた薄い光熱変換記録層に形成された光学的に検出可能な小さな（例えば約1μ）ビットをらせん状又は円形のトラック形態にして高密度情報を記録することができる。この様なディスクに情報を書き込むにはレーザ応答層の表面に幾

方ビットが形成されている時はレーザ光線は下層の反射面によって充分に反射されフォトディテクターの出力は大きくなる。

この様な光ディスクに用いる記録媒体として、これまでアルミニウム蒸着膜などの金属薄膜、ビスマス薄膜、酸化テルル薄膜やカルコゲナイト系非晶質ガラス膜などの無機物質を主に用いたものが提案されている。

一方、光熱変換記録方式を用いる液晶素子は、レーザ等から生じた光信号に対応した光学像を形成することができる。

従来、2枚のガラス基板の間に負の誘電異方性をもつネマチック液晶とコレステリック液晶との混合液晶あるいは正の誘電異方性をもつスメクチック液晶を配置した液晶素子を用い、この液晶素子にレーザ光等を照射すると、その個所が局部的に熱的エネルギーを生じ、イソトロピック相まで加熱される。その後、急激な冷却により初期の一樣な配向状態と異なったランダムな配向状態の液晶相が形成される。その結果、レーザ光が照

特開昭61-179792 (3)

射された箇所では光散乱を生じ、一様な配向状態にある背景域の液晶相とで光学的特性に相違が生じることになる。

この種の液晶素子は前述の如き方法でレーザ書き込みにより形成された光学像を消去することも可能である。すなわち、液晶素子を構成している2枚の基板にそれぞれ電極を設け、レーザ光と別の熱源（例えばヒーター）で液晶素子の全体に亘って加熱することにより、液晶相をイソトロピック相まで加熱し、例えばスメクチック液晶の場合ではホモオトロピック組織、あるいはコレステリク・ネマチック液晶の場合ではグランジュラン組織が形成されるまで冷却することによって先に書き込みにより形成していた光学像を消去することができる。

このような光熱変換記録方式を用いた液晶素子は画素を形成するマトリクス電極構造を必要とせず、単に電気信号から変換された光信号の走査によって画像パターンを形成することができ、しかもそれを大画面で得られる点に利点を有してい

領域）を有することが有効である。

しかし、従来の光熱変換記録媒体は、レーザ光を吸収し熱エネルギーに変換する効率が十分なものではなく、例えば光ディスクの場合、前記のような無機物質を主成分として形成した光熱変換記録層は、レーザ光に対する反射率が高いため、レーザの利用率が低くなり高感度特性が得られない欠点を有しており、しかも感応波長域を700nm以上とすることはレーザ感応層の層構成を複雑化する欠点を有している。この様なことから近年比較的長波長域の光エネルギーで物質変換可能な有機化合物の研究がなされている。例えば、米国特許第4315883号、「Research Disclosure」20517 (1981.5)に開示のポリリウム染料や「J. Vac. Sci. Technol., 18(1), Jan./Feb. 1981, P105~P109」に開示のスクエアリリウム染料を含有した有機化合物が700nm以上のレーザに対して感応性があることが知られている。

しかし、一般に有機化合物は吸収特性が長波長領域になるほど不安定で、わずかの温度上昇に

る。しかし、レーザ光を用いた場合、レーザ光を吸収し熱エネルギーに変換する効率が十分なものではなく、光信号を走査させても十分な書き込みが行えない欠点を有している。そのため従来では例えば「Society of Information Display International Symposium, Digest of Technical Paper」P.P34-49, 172-187, 238-253 (1982)に開示されている様にスメクチック液晶に黒色の色素を混入したゲスト・ホストタイプの光熱変換記録方式の液晶素子が提案されている。

ところで、近年レーザとして小型でしかも低コストの上、直接変調が可能な半導体レーザが開発されているが、このレーザの発振波長が700nm以上の波長を有していることが多く、また、一般にアルゴンレーザ、ヘリウム・ネオンレーザなどのガスレーザに比べ、レーザ光パワーが小さい。従ってこのような半導体レーザを用いて光熱変換記録を行なう場合には、レーザ感応層の吸収特性は長波長側に吸収ピーク（一般に700nm~850nmの

よって分解されやすいなどの問題を有している。

一方、ゲスト・ホストタイプの光熱変換記録方式の液晶素子も前記のような半導体レーザを用いた場合低パワーのため、レーザ光を吸収し、熱エネルギーに変換する効率が十分なものではなく、高パワーまたは低スピードの光信号走査を必要とする欠点がある。また、前記の黒色色素を用いた液晶素子では、黒色背景の中に白色の画像パターンが形成されているため、人間工学的上好な表示とはならない欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上のように光ディスクおよび液晶素子として用いられる光熱変換記録媒体で要求される各種の特性を満足する必要があるため、必ずしも実用性の点で十分に満足できる光熱変換記録媒体が開発されているとは言えないのが現状である。

従って本発明の第1の目的は新規かつ有用な光熱変換記録媒体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、可視域および近赤外域

特開昭61-179792(4)

の波長に吸収特性をもち、光を効果的に吸収し熱的エネルギーに変換し、かつ高密度の記録および光学的再生が可能な光熱変換記録媒体を提供することにある。

本発明の第3の目的は、前述の欠点を解消した熱的に安定な光熱変換記録媒体を提供することにある。

本発明の第4の目的は新規な光ディスク用光熱変換記録媒体を提供することにある。

本発明の第5の目的は、可視域および近赤外域の波長で高感度であり、しかも十分なS/N比を有する光ディスク用光熱変換記録媒体を提供することにある。

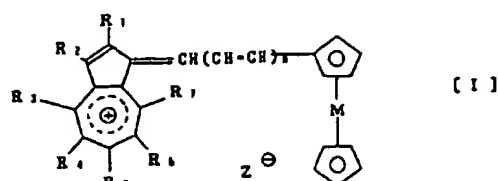
本発明の第6の目的は新規な光熱変換記録方式を用いる液晶素子を提供することにある。

本発明の第7の目的はレーザ発振器を用いた光信号発生器からの光信号走査に応じて光学像のパターンを形成することができる光熱変換記録方式を用いた液晶素子を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】及び【作用】

本発明のかかる目的は下記一般式【I】で表わされるアズレニウム塩化合物を含有する光熱変換記録媒体によって達成される。

一般式【I】



一般式【I】において、 $R_1 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）又は1価の有機残基を表わす。1価の有機残基としては、広範なものから選択することができるが、特にアルキル基（メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*i*-オクチルなど）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、置換もしくは未置換のアリール基（フェニル、トリ

ル、キシリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、クロロフェニル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなど）、置換もしくは未置換の複素環基（ピリジル、キノリル、カルバゾリル、フリル、チエニル、ピラゾリルなど）、置換もしくは未置換のアラルキル基（ベンジル、2-フェニルエチル、2-フェニル-1-メチルエチル、プロモベンジル、2-プロモフェニルエチル、メチルベンジル、メトキシベンジル、ニトロベンジル）、アシル基（アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ベンゾイル、トリオイル、ナフトイル、フタロイル、フロイルなど）、置換若しくは未置換アミノ基（アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなど）、置換若しくは未置換スチリル基（スチリル、ジメチルアミノスチリル、ジエチルアミノスチリル、ジプロピルアミノスチリル、メトキシスチリル、エトキシスチリル、メチルスチリルなど）、ニトロ基、ヒドロキシ基、メ

ルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、シアノ基、置換若しくは未置換アリールアゾ基（フェニルアゾ、 α -ナフチルアゾ、 β -ナフチルアゾ、ジメチルアミノフェニルアゾ、クロロフェニルアゾ、ニトロフェニルアゾ、メトキシフェニルアゾ、トリルアゾなど）を挙げることができる。又、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_4 と R_5 、 R_5 と R_6 および R_6 と R_7 の組合せのうち、少なくとも1つの組合で置換又は未置換の縮合環を形成してもよい。縮合環としては5員、6員又は7員環の縮合環であり、芳香族環、複素環又は脂肪族環による環が挙げられる。

又、一般式【I】に於てMはメタロセンを形成する金属元素を変えし、Fe、Ni、Co、Na、Ti、Mo、Cr、V等が好ましい。nは0又は1の数を示す。

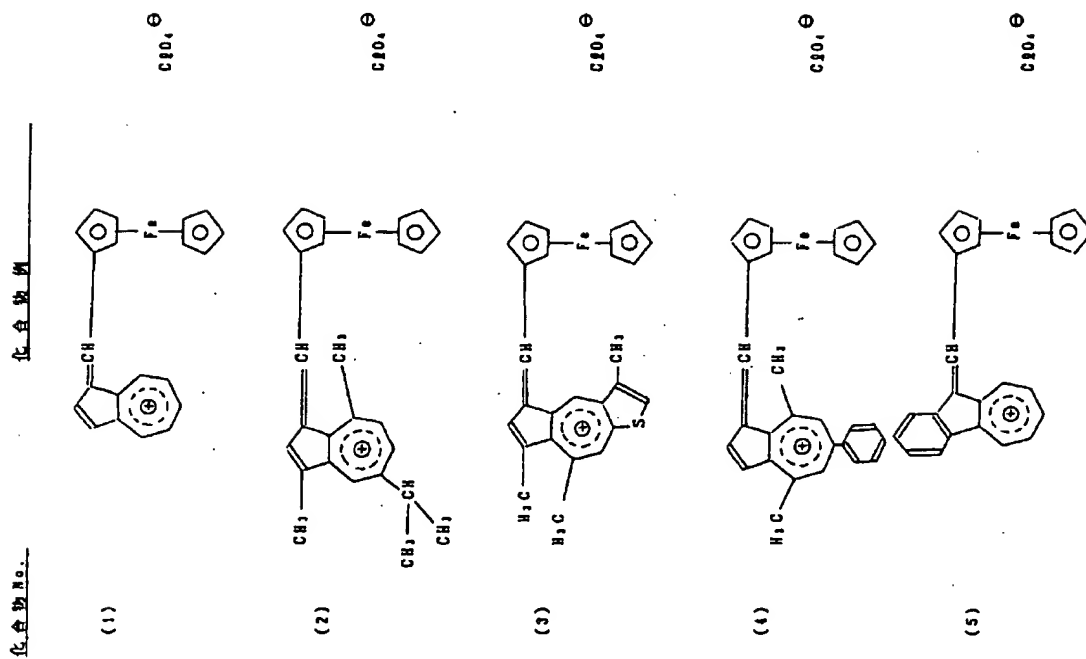
Z^{\ominus} はアニオン残基を変えし、 Z^{\ominus} の具体例としては、パークロレート、フルオロボレート、スルフォアセテート、アイオダイド、クロライド、ブ

(5)

特開昭61-179792(5)

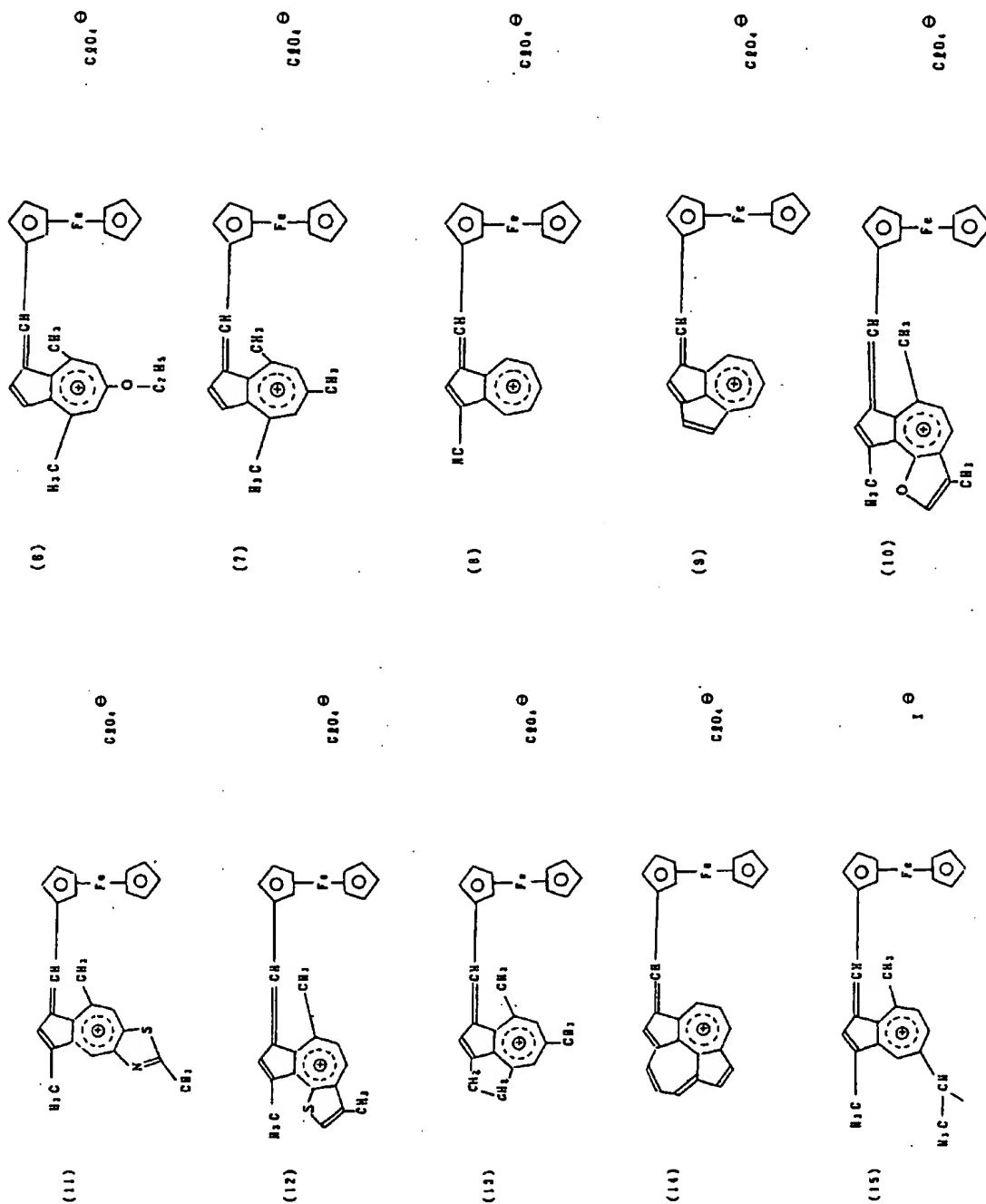
ロマイド、p-トルエンスルホネート、アルキルスルホネート、アルキルジスルホネート、ベンゼンジスルホネート、ハロスルホネート、ピクラー、テトラシアノエチレンアニオン、テトラシアノキノジメタンアニオンなどのアニオン残基を要す。

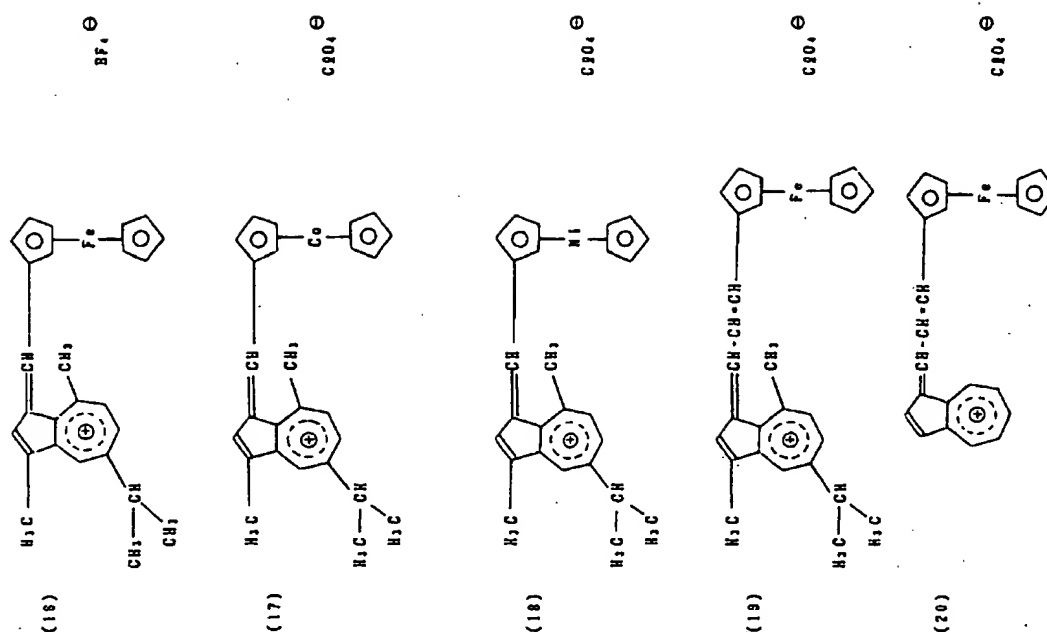
以下、本発明で用いるアズレニウム塩化合物の具体例を下記に列挙する。



(6)

特開昭61-179792 (6)





これらのアズレニウム塩化合物は、Journal of the chemical Society P. 1110 ~ P. 1117 (1958 年)、Journal of the chemical Society P. 494 ~ P. 501 (1960 年) および Journal of the chemical Society P. 3579 ~ P. 3593 (1961 年) に記載されている様に各種アズレン化合物と対応するメタロセンアルデヒド化合物とを強酸の存在下適当な溶媒中で混合することによって得られる。用いられる反応溶媒としては、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、酢酸などの有機カルボン酸類、無水酢酸などの酸無水物、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの脂環式エーテル類、などが用いられる。又、これらに、ベンゼンなどの芳香族炭化水素を混合することが出来る。縮合反応の温度は溶媒の沸点まで任意に選択出来る。対応するメタロセンのアルデヒド化合物は例えば Tetrahedron Letters No. 21 P. 1 ~ 4 (1959 年) 等に記載の方法で合成する事が可能である。

合成例 1 (化合物 No. 2)

フェロセンアルデヒド 0.80g 70% 過塩素酸 10 ml とテトラヒドロフラン 400ml より成る液に、1,4-ジメチル-7-イソプロピルアズレン 7.92g とテトラヒドロフラン 400ml よりなる溶液を室温下に滴下し、2 時間攪拌し、一晩放置した。析出物をろ過し、テトラヒドロフラン 100ml で 3 回洗浄ろ過を行った。次に、水 200ml で 2 回洗浄ろ過し、さらにテトラヒドロフラン 100ml で洗浄ろ過後乾燥し、化合物 No. 2 を 9.51g 得た。(収率 48.1%)

融点: 182 ~ 184 °C (キャピラリー法)

溶液吸収スペクトル: アセトニトリル中

λ_{max} 701nm

元素分析: 分子式 $C_{26}H_{27}C_{20}Fe$

	計算値 (%)	分析値 (%)
C	63.11	63.05
H	5.50	5.55
Fe	7.17	7.12

合成例 2 (化合物 No. 15)

特開昭61-179792 (8)

フェロセンアルデヒド8.60g、50%ヨウ化水素酸25mlとテトラヒドロフラン400mlより成る液に、1,4-ジメチル-7-イソプロピルアズレン7.92gとテトラヒドロフラン400mlよりなる溶液を室温下に滴下し、2時間攪拌し、一晩放置した。析出物を濾過し、テトラヒドロフラン100mlで3回洗浄濾過を行った。次に、水200mlで2回洗浄濾過し、さらにテトラヒドロフラン100mlで洗浄濾過後乾燥し、化合物No.15を8.73g得た。(収率41.8%)

元素分析：分子式 $C_{24}H_{27}IFe$

	計算値 (%)	分析値 (%)
C	59.80	59.88
H	5.21	5.18
I	24.30	24.24

本発明の光熱変換記録媒体は、光ディスク記録に用いることができる。例えば第1図に示す様な基板1の上に前述のアズレニウム塩化合物を含有する薄膜2を形成したものとすることができる。かかる薄膜2は前述の一般式【I】で示されるア

ズレニウム塩化合物を真空蒸着によって形成でき、また前述のアズレニウム塩化合物を適当な溶媒に含有させた塗工液を塗布することによっても形成することができる。塗工によって薄膜を形成する際、前述のアズレニウム塩化合物は溶媒中に分散状態で含有されていてもよく、あるいは非晶質状態で含有されていてもよい。また塗工液中にバインダーとして樹脂を含有させることができ、好適なバインダーとしては、広範な樹脂から選択することができる。具体的にはニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酪酸・プロピオン酸セルロース、酪酸・酪酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース、などのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポ

リビニルピロリドンなどのビニル樹脂類、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーなどの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン-コ-1,4-8,9-シクロヘキセンジメチレンカーボネート)、ポリ(エチレンジオキシ-3,3'-フェニレンチオカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-コ-テレフタレート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-2,2'-ビニリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-ブロッカーオキシエチレン)などのポリアリレート樹脂

類、あるいはポリアミド類、ポリイミド類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン類などを用いることができる。

塗工の際に使用できる有機溶剤は、バインダーの種類や前述の化合物をバインダー中に含有させる際、分散状態とするか、あるいは非晶質状態とするかによって異なってくるが、一般には、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレンジグリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノ

特開昭61-179792(9)

クロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。

バインダーとともに導膜2を形成する際、前述のアズレニウム塩化合物の含有量は、導膜2中において0.1～33重量%、好ましくは40～50重量%である。また、導膜2の乾燥膜厚あるいは蒸着膜厚は10ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下である。

基体1としては、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミドなどのプラスチック、ガラスあるいは金属類などを用いることができる。

本発明の光熱変換記録媒体は、支持体として用

いる基体1の上に前述の導膜2（電磁放射線感応層）を形成することによって得られるが、各種補助層を設けることができる。例えば、基体1の表面に熱定数を調整する目的で無機あるいは有機物質からなる表面被膜を有する基体を用いることができる。又、導膜2の上に透明な材質からなる保護層を設けることができ、この保護層は機械的損傷の防止に対して有効となる上に、適当な厚さで形成することにより、反射防止膜とすることができるので、感度の向上にも有効である。又、第2図に示す様に導膜2と基体1の間に反射層3を設けることができる。この反射層3は、アルミニウム、銀、クロムなどの反射性金属の蒸着層又はラミネート層とすることができる。

又、本発明の光熱変換記録媒体には特開昭57-72374号明細書に記載のトラック案内溝や香地指定溝などの機能をもつブレググループを形成することができる。

本発明の光熱変換記録媒体は、第3図に示す様に導膜2に電磁放射線4、例えばガリウム-ヒ

素-アルミニウム半導体レーザ（発振波長：820nm）、アルゴンガスレーザ（発振波長：488.515nm）、ヘリウム-ネオンガスレーザ（発振波長：632.8nm）その他可視領域から赤外線域に発振波長を有するレーザやキセノンフラッシュランプなどの各種短パルス発光ランプあるいは赤外線ランプ光やヒータを照射あるいは接触させることによってビット5を形成することができる。このビット形成部は、ビット未形成部の反射率と異なり、従って、例えば電子放射線をトラックに沿って走査することによってビットを形成し、このビット形成部とビット未形成部に前述のトラックに沿って低出力レーザを走査し、その反射率差をフォトディテクターによって読み取ることができる。

本発明の別の具体例では、光熱変換記録方式の液晶素子として適用することができる。例えば、第4図に本発明の光熱変換記録媒体の1例である液晶素子の断面図を示す様に、液晶組成物108としては、前述の一般式〔1〕で表わされるアズレ

ニウム塩化合物を溶解した液晶が用いられる。本発明の光熱変換記録媒体に適用される液晶素子に用いる液晶はスメクチック液晶が適しており、特に正の誘電異方性をもつスメクチック液晶のA相又はC相が適している。かかるスメクチック液晶は、レーザビームで局部的に加熱されるまではホモトロピック組織のスメクチック相に配列されており、温度上昇に伴ないホモトロピック組織のスメクチック相→ネマチック相→イソトロピック相と相変化する。次いで、イソトロピック相から急冷状態でスメクチック相へ相変換させると光散乱特性をもつファーカルコニック組織のスメクチック相が形成されることになる。従って、レーザビームを照射して液晶素子中のスメクチック相を局部的にイソトロピック相まで加熱し、その後急冷するとその個所がファーカルコニック組織のスメクチック相となり、この状態が光散乱特性をもっている。前述のレーザビームによる光信号走査によって静止画像のパターンを形成することができる。

本発明の液晶素子で用いる正の誘電異方性をもつスメクチック相を形成しうる化合物としては、例えば特開昭56-150030号公報、特開昭57-40429号公報、特開昭57-51779号公報などに記載された化合物を用いることができる。

前述の一般式【I】で表わされるアズレニウム塩化合物は、液晶に対して0.1重量%以上、好ましくは1重量%～3重量%の範囲で液晶組成物100中に含有することができる。

又、本発明の液晶素子は、正の誘電異方性をもつスメクチック液晶とコレステリック液晶の混合液晶を用いることも可能である。コレステリック液晶は液晶組成物100中に0.5重量%～15重量%の範囲、好ましくは1重量%～5重量%の範囲で含有することができる。

本発明で用いるコレステリック液晶としては、コレステリルクロライド、コレステリルブロマイド、コレステリルヨード、コレステリルニトレート、コレステリルクロロデカノエート、コレステリルブチレート、コレステリルカプレー

特開昭61-179792(10)

ト、コレステリルオレート、コレステリルリノレート、コレステリルラウレート、コレステリルミリステート、コレステリルヘプチルカルバメート、コレステリルデシルエーテル、コレステリルラウリルエーテル、コレステリルオレイルエーテルなどのコレステリル化合物が挙げられる。

かかる混合液晶を用いた液晶素子は、レーザービームの局部的な加熱によりホメオトロピックのスメクチック相からイソトロピック相へ相変化を生じ、これを急冷すると前述と同様にフェーカルコンニク組織のスメクチック相を形成することができる。

前述の如き方式で記載された液晶素子は、液晶組成物100を全面に例えばヒータにより加熱してイソトロピック相へ相変化させた後に、液晶素子を構成している基板101と102（例えば、透明ガラス板やアクリル板などのプラスチック板）に設けた電極103と104の間に適当な直流又は交流を印加するとともに冷却することによって、イソトロピック相→ネマチック相→スメクチック相へ相

変化を生じることができる。この際、ネマチック相で液晶が正の誘電異方性を有しているために電界方向にネマチック液晶が配列し、さらに冷却するとホメオトロピック組織のスメクチックA相又はC相が形成されて、書き込み画像パターンが消去される。電極103と104は、一般的に酸化インジウム、酸化錫あるいはITO（Indium Tin Oxide）の透明導電膜によって得られ、又必要に応じてアルミニウム、クロム、銀やニッケルなどの金属導電膜によって得られる。この電極103と104は、基板101と102の全面に亘って被覆されていることが望ましく、必ずしも所定のパターン形状あるいはマトリックス電極構造とする必要がない。しかし、所望に応じて所定のパターン形状あるいはマトリックス電極構造に設計することも可能である。

本発明の液晶素子は、それぞれの電極103と104の上に絶縁性物質の被膜からなる配向制御膜106と107を設けることができる。この配向制御膜106と107は、これらの臨界面で接する液晶組

成物108の配列方向を所望の状態に制御することができる表面構造を有している。又、この配向制御膜106と107は液晶組成物108を通して流れる電流の発生を防止することができる絶縁膜としても機能する。この種の配向制御膜106と107は、例えば一酸化珪素、二酸化珪素、酸化アルミニウム、ジルコニア、フッ化マグネシウム、酸化セリウム、フッ化セリウム、シリコン窒化物、シリコン炭化物、ホウ素窒化物、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリパラキシレリン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂やアクリル樹脂、オルガノシロキサン、ポリフッ化エチレンなどの絶縁性物質を蒸着法、浸漬塗布法、スピンナー塗布法あるいはスプレー塗布法により被膜形成することによって得られる。

配向制御膜106と107は、所定の書き込み方式に応じて、その表面を布、紙やビロードなどによ

特開昭61-179792 (11)

リラビングするか、あるいは液膜形成時に針め落着法を用いることによって、液晶組成物108をホモジニアス配向させる表面構造をもつことができ、あるいはその表面を例えば特開昭50-38150号公報に記載されたパーフルオロアルキル基をもつシラン化合物、特開昭50-50867号公報に記載されたアルキルトリアルコキシシラン、特開昭50-83355号公報に記載されたテトラアルコキシシランなどの化合物により処理することによって、液晶組成物108をホモオトロピック配向させる表面構造をもつことができる。

配向制御膜108と107は、使用した絶縁性物質の種類によって、その最適な膜厚が異なるが、一般的に100Å～1μmの範囲、好ましくは500Å～2000Åの範囲に定めることが適しており、さらにこの配向制御膜108と107が反射防止膜としても作用する様な膜厚に設定しておくことが望ましい。

又、本発明の液晶素子は図示する如く背面方向からレーザビーム110を照射することによって前

述の静止画像を形成し、正面方向から自然光、ハロゲンランプ光、キセノンランプ光、蛍光灯光などの照射光109を素子中に入射させて、この光線をコールドミラー105からの反射光として、前述の静止画像を観察することができる。このコールドミラー105は、一般に可視光に対しては十分に高い反射率を有し、800nm以上の長波長光に対しては高い透過率特性を有している。具体的には、 Ca/NaF_2 (1/4λ)/ CaO_2 (1/4λ)/ NaF_2 (1/4λ)/ CaO_2 (1/4λ) からなる多層膜が知られている。しかし、本発明ではコールドミラー105の使用を省略することもできる。又、本発明の素子はコールドフィルター（図示せず）を電極103と配向制御膜108の間に設けることもできる。このコールドフィルターは、可視光に対しては十分に高い透過率を有し、又長波長光に対しては十分に高い反射率特性を有している。

【実施例】

以下、本発明を実施例に従って詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

ニトロセルロース溶液（ダイセル化学工業調製：オーバーレスラッカー：ニトロセルロース25重量%のメチルエチルケトン溶液）12重量部、前述の化合物No.2の化合物3重量部およびメチルエチルケトン70重量部をボールミルで十分に混合した。この混合した液を直径30cmのディスク状アルミ基板ガラス板上にスピナーコーティング法により塗布した後、乾燥して $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の記録層を得た。

こうして作成した光ディスク記録体をターンテーブルに取り付け、ターンテーブルをモータで1000rpmの回転を与えながら、スポットサイズ1.0ミクロンに集束した出力5mWおよびパルス幅8nsのガリウム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザ（発振波長780nm）を記録層面にトラック状で走査して記録を行なった。

この記録された光ディスクの表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なビットが認められた。また、この光ディスクに低出力のガリウ

ム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザを入射し、反射光の検知を行なったところ、十分なS/N比を有する波形が得られた。

また、記録後、経時における耐久安定性を測定するために、前述の記録された記録媒体を温度35℃および相対湿度95%の強制環境下に240時間放置した後、記録された記録媒体の表面を前述と同様に顕微鏡で観察したが、耐久テスト前に観察した時と同様のビットが認められた。また、この記録され且つ耐久テストされた記録媒体に低出力のガリウム-ヒ素-アルミニウム半導体レーザを入射し、反射光の検知を行なったところ、十分に高いS/N比を有する波形が得られた。

実施例2

前述の化合物No.12の化合物を実施例1と同様の方法で直径30cmのディスク状アルミ基板ガラス板の上にスピナーコーティング法により塗工して $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の記録層を有する光ディスク記録体を作成した。

この光ディスク記録体を実施例1と同様の方法

特開昭61-179792 (12)

で情報を記録させてから再生したところ、十分な S/N 比を有する波形が認められた。又、情報を書き込みした後の記録層面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なビットが形成されていた。また、記録後の耐久テストを実施例 1 と同様の方法で測定したが、同様の結果が得られた。

実施例 3

前述の化合物 No. 15 の化合物を実施例 1 と同様の方法で直径 30cm のディスク状アルミ蒸着ガラス板の上にスピナーコーティング法により塗工して $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の記録層を有する光ディスク記録体を作成した。

この光ディスク記録体を実施例 1 と同様の方法で情報を記憶させてから再生したところ、十分な S/N 比を有する波形が認められた。又、情報を書き込みした後の記録層面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なビットが形成されていた。また、記録後の耐久テストを実施例 1 と同様の方法で測定したが同様の結果が得られた。

実施例 4

S/N 比を有する波形が認められた。又、情報を書き込みした後の記録層面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なビットが形成されていた。また、記録後の耐久テストを実施例 1 と同様の方法で測定したが、同様の結果が得られた。

実施例 6

本発明の液晶素子を用いて表示パターンを形成した実施例を第 5 図に示す。

前述の一般式 [I] で表わされる化合物のうち、化合物 No. 2 の化合物をスメクチック液晶 (4,4'-シアノオクチルビフェニル；正の誘電異方性をもつ) に対して 2 重量% の割合となる様に溶解した。この際、液晶組成物をイソトロピック相となるまで加熱してから、前述の化合物を添加し、この液を内壁面がホモオトロピック配向処理されたセル中に注入し、その後徐冷することによってホモオトロピック組織をもつスメクチック相の液晶を形成させた。

液晶セル 201 に画像を書き込むために使用するレーザービームを発射するレーザー発振器 202 は、液

前述の化合物 No. 17 の化合物を実施例 1 と同様の方法で直径 30cm のディスク状アルミ蒸着ガラス板の上にスピナーコーティング法により塗工して $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の記録層を有する光ディスク記録体を作成した。

この光ディスク記録体を実施例 1 と同様の方法で情報を記憶させてから再生したところ、十分な S/N 比を有する波形が認められた。又、情報を書き込みした後の記録層面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なビットが形成されていた。また、記録後の耐久テストを実施例 1 と同様の方法で測定したが、同様の結果が得られた。

実施例 5

前述の化合物 No. 19 の化合物を実施例 1 と同様の方法で直径 30cm のディスク状アルミ蒸着ガラス板の上にスピナーコーティング法により塗工して $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の記録層を有する光ディスク記録体を作成した。

この光ディスク記録体を実施例 1 と同様の方法で情報を記憶させてから再生したところ、十分な

品中に含有させた前述の化合物の吸収効率に対応した波長のものから選択することができるが、特にヘリウム-ネオンレーザ、半導体レーザあるいは YAG レーザより発射された長波長のレーザビームあるいはアルゴンレーザより発射された短波長のレーザビームを用いることができる。レーザ発振器 202 より発射したレーザビームは、変調器 203、スリット 204、Y 軸偏向器 205、X 軸偏向器 206 を通過して変調と偏向されてから、書き込みレンズ 208 により集光され、ダイクロイックミラー 209 を介して液晶素子 201 の背面から照射される。前述の変調器 203、Y 軸偏向器 205、X 軸偏向器 206 は、駆動用増幅器 210 を介して信号源 211 と接続されており、これによってレーザビームが制御されて、信号源 211 からのデジタル電気信号を光信号に変換する。この光信号によって液晶素子 201 に画像パターンが書き込まれる。しかる後に、液晶素子 201 の周辺部に取り付けたベルチエ素子 212 を電圧 213 により作動させて、急冷状態となして、液晶素子 201 を冷却し、フェーカ

特開昭61-179792 (13)

ルコニック組織のスメクチック相を形成させ、光信号の照射された箇所が光散乱状態となった画像パターンが形成された。この際、ベルチエ素子212は温度コントロール器214により温度コントロールされる。

この画像パターンは、液晶素子201の前面に配置した照明源215を点灯することによって、観察することができる。

次いで、前述の画像パターンを消去するには、液晶素子201に設けた透明ヒータ218（例えば、酸化インジウム膜、酸化鉛膜、ITO膜）を温度コントロール器217を介したヒータ用電源219により加熱し、液晶相からイソトロピック相へ相変化を生じさせる。しかる後、液晶素子201に設けた電極219と220の間に交流電源221より電圧を印加しながら、液晶素子201を徐冷して、ホメオトロピック組織のスメクチック相を形成させた。この結果、書き込まれた画像パターンが消去された。

〔発明の効果〕

本発明による効果を列挙すると下記のとおりである。

本発明の光熱変換記録媒体は、薄膜の電磁放射線感応層が電磁放射線に対して吸収効率が大きく、低いエネルギー密度のヘリウム－ネオンガスレーザやキセノンフラッシュランプによる記録が可能で、しかも長波長側に発振波長をもつ半導体レーザによる記録にも有効である。又、S/N比が高く、再生効率が良好である。さらに、本発明で用いる化合物は、熱に対して極めて安定している利点を有している。

又、本発明の光熱変換記録媒体に係わる液晶素子は、大画面ディスプレイとして応用することが可能であり、又所定の情報を含む光信号をトラックに沿って走査してビットを形成する記録方式の光ディスクシステムにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は各々本発明の光ディスク用光熱変換記録媒体の断面図である。第3図は、

光熱変換記録媒体の実施態様を示す説明図である。第4図は、本発明の光熱変換記録媒体の一例を示す液晶素子の断面図である。第5図は、本発明の液晶素子を用いた表示方式の一例を示す説明図である。

1：基体、2：薄膜、3：反射層、

4：電磁放射線、5：ビット、

101、102：基板、103、104：電極、

105：コールドミラー、

106、107：配向誘導膜、108：液晶組成物、

109：観察光、110：レーザビーム。

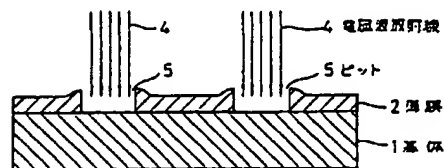
第1図



第2図



第3図



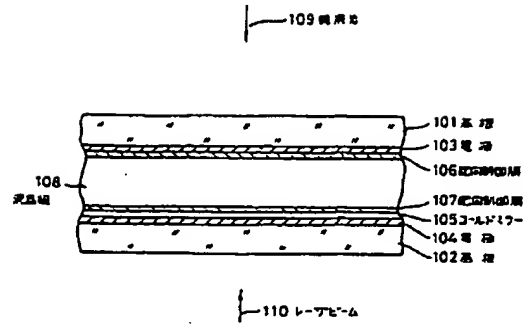
出願人 キヤノン株式会社

代理人 豊田 孝 雄

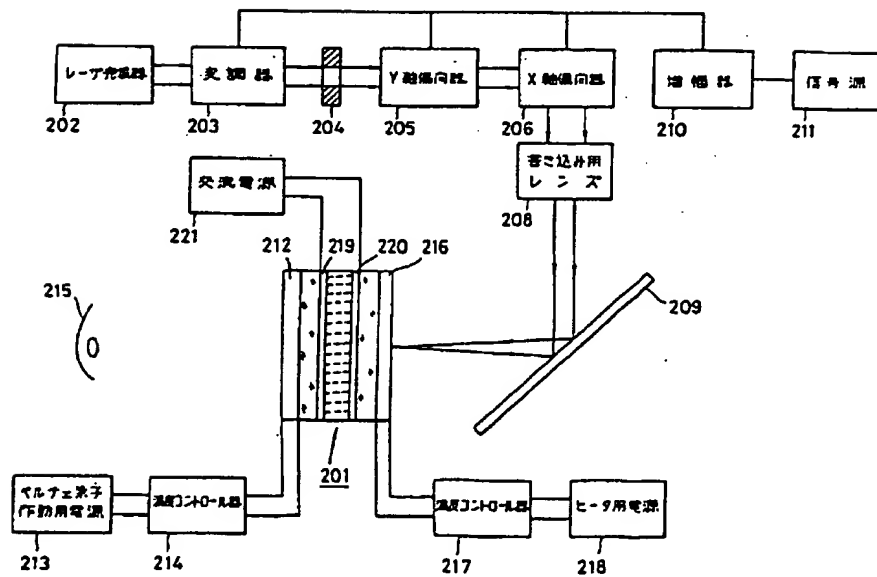
(14)

特開昭61-179792 (14)

第 4 図



第 5 図



特開昭61-179792 (15)

手続補正書(方式)

昭和60年6月20日

特許庁長官 芝 賀 孝 殿

1. 事件の表示

特願昭60-19885号

2. 発明の名称

光熱変換記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(100) キヤノン株式会社

代表者 奥 永 盛 三 郎

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁護士 豊 田 西 雄

5. 補正命令の日付

昭和60年5月28日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第8頁5行目~7行目の「"Society of Information Display International Symposium, Digest of Technical Paper" P. P. 34-49, 172-187, 238-253 (1982)」を

「"情報ディスプレイ国際シンポジウム学会、技術論文の要第34-49頁、第172-187頁、第238-253頁(1982年)(Society of Information Display International Symposium, Digest of Technical Paper" P. P. 34-49, 172-187, 238-253 (1982))」と訂正する。

(2) 同書第9頁13行目の

「Research Disclosure」を

「リサーチ・ディスクローチャー (Research Disclosure)」と訂正する。

(3) 同書第9頁14行目~18行目の「染料や「J.

Vac. Sci. Technol., 18(1), Jan./Feb. 1981, P. 105~P. 109に開示の」を

「染料や"ジャーナル・オブ・ザ・バキューム・テクノロジー、18(1)、1月/2月、1981年、第105~109頁(J. Vac. Sci. Technol., 18(1), Jan./Feb. 1981, P. 105~P. 109)に開示の」と訂正する。

(4) 同書第20頁1行目~6行目の

「これらのアズレニウム塩化合物は、Journal of the chemical Society P. 1110~P. 1117 (1958年)、Journal of the chemical Society P. 494~P. 501 (1960年) および Journal of the chemical Society P. 3578~P. 3593 (1961年) に記載されている様に」を

「これらのアズレニウム塩化合物は、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー第1110頁~第1117頁 (Journal of the Chemical Society P. 1110~P. 1117) (1958年)、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー第494頁~第501頁 (1960年) およびジャーナル・オブ・

ザ・ケミカル・ソサエティー第3578頁~第3593頁 (1961年) に記載されている様に」と訂正する。

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Laid-Open Publication (A)

(11) Patent Laid-Open Publication No.S61-179792

(43) Date of Laid-Open Publication: August 12, 1986

(51) Int. Cl.⁴ ID Code Internal Reference No.

B 41 M 5/26 7447-2H

G 03 C 1/72 8205-2H

G 11 B 7/24 A-8421-5D

Request for Examination: Not requested

Number of Inventions: 1 (Total number of pages: 15)

(54) Title of the Invention: Photo-thermal conversion
recording medium

(21) Patent Application No.S60-19885

(22) Filing Date: February 6, 1985

(72) Inventor: Takeru Ohtake

c/o Canon Inc.,

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(72) Inventor: Kazuharu Kataghiri

c/o Canon Inc.,

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yoshihiro Oguchi

c/o Canon Inc.,

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yoshio Takasu

c/o Canon Inc.,

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(71) Applicant: Canon Inc.

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(74) Attorney: Yoshio Toyoda, Patent Attorney

Specification

1. Title of the Invention

PHOTO-THERMAL CONVERSION RECORDING MEDIUM

2. Claims

(1) A photo-thermal conversion recording medium which is characterized in containing an azulenium salt compound expressed by the following general formula [I].

General Formula [I]

[insert formula]

(In general formula [I], R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 [each] indicate either a hydrogen atom, a halogen atom or a monovalent organic group, or these symbols indicate a substituted or unsubstituted condensed ring formed by at least one combination among combinations of R_1 and R_2 , R_2 and R_3 , R_3 and R_4 , R_4 and R_5 , R_5 and R_6 , and R_6 and R_7 ; M indicates a metallic element that forms a metallocene; n indicates an integer of 0 or 1; and Z^- indicates an anion residue.)

(2) The photo-thermal conversion recording medium according to claim (1), comprising a coating layer containing an azulenium salt compound expressed by the following general formula [I], the coating layer being formed on the surface of a substrate.

General Formula [I]

[insert formula]

(In general formula [I], R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 [each] indicate either a hydrogen atom, a halogen atom or a monovalent organic group, or these symbols indicate a substituted or unsubstituted condensed ring formed by at least one combination among combinations of R_1 and R_2 , R_2 and R_3 , R_3 and R_4 , R_4 and R_5 , R_5 and R_6 , and R_6 and R_7 ; M indicates a metal element that forms a metallocene; n indicates an integer of 0 or 1; and Z^- indicates an anion residue.)

(3) The photo-thermal conversion recording medium according to claim (1), comprising a liquid crystal element which has a liquid crystal composition that contains an azulenium salt compound expressed by the following general formula [I].

General Formula [I]

[insert formula]

(In general formula [I], R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 [each] indicate either a hydrogen atom, a halogen atom or a monovalent organic group, or these symbols indicate a substituted or unsubstituted condensed ring formed by at least one combination among combinations of R_1 and R_2 , R_2 and R_3 , R_3 and R_4 , R_4 and R_5 , R_5 and R_6 , and R_6 and R_7 ; M indicates a metal element that forms a metallocene; n indicates an integer of 0 or 1; and Z^- indicates an anion residue.)

3. Detailed Description of the Invention

[Field of Industrial Utilization]

The present invention relates to a photo-thermal conversion recording medium which utilizes a photo-thermal conversion effect to record information at a high density by means of laser light or the like, and to play back this information. More particularly, the present invention relates to a photo-thermal conversion recording medium which effectively absorbs the light of a laser or the like at wavelengths in the visible and near infrared regions, and converts this light into thermal energy, thus allowing high-density recording and optical playback.

[Prior Art]

Photo-thermal conversion recording media used in optical disk technology can record high-density information by arranging, in a spiral or circular track configuration, small (e. g., approximately 1 μ) optically detectable pits formed in

a thin photo-thermal conversion recording layer disposed on a substrate. Information is written onto such a disk by scanning a focused laser over the surface of a laser-sensitive layer so that pits are formed only in the surface irradiated by the laser beam, and forming these pits in a spiral or circular configuration. The laser-sensitive layer can absorb laser energy and form optically detectable pits. For example, in the case of a heat mode recording system, the laser-sensitive layer can absorb the laser energy with which this layer is irradiated, and this laser energy is converted into thermal energy so that small recesses (pits) are formed by evaporation or deformation in the irradiated locations. Alternatively, pits that have optically detectable differences in degree of oxidation, differences in reflectivity or differences in optical density generated by chemical variations may be formed in these locations.

The information recorded on such an optical disk is detected by scanning a laser along the tracks and reading out optical variations between areas where pits are formed and areas where pits are not formed. For example, a laser is scanned along the tracks, and the energy reflected by the disk is monitored by a photo-detector. In cases where pits are not formed, the output of the photo-detector drops, while in cases where pits are formed, the laser light beam is sufficiently reflected by the reflective surface of the underlayer so that the output of the photo-detector increases.

In the past, metal thin films such as aluminum vacuum-evaporated films or the like, and films using mainly inorganic substances such as bismuth thin films, tellurium oxide thin films, chalcogenite type amorphous glass films and the like have been proposed as recording media used in such optical disks.

On the other hand, in the case of liquid crystal elements that can use a photo-thermal conversion recording system, an optical image that corresponds to the light signals generated by a laser or the like can be formed.

Conventionally, a liquid crystal element is prepared in which a mixed liquid crystal comprising a mixture of a nematic liquid crystal and a cholesteric liquid crystal which has negative dielectric anisotropy, or a smectic liquid crystal which has positive dielectric anisotropy, is disposed between two glass substrates. When this liquid crystal element is irradiated with laser light or the like, thermal energy is locally generated in the irradiated location, so that this location is heated to an isotropic phase. Then, as a result of rapid cooling, a liquid crystal phase which has a random orientation state that differs from the initial uniform orientation state is formed. As a result, light scattering occurs in the locations irradiated by the laser light, so that a difference in optical characteristics is generated between these locations and the liquid crystal phase of the background region which is in a uniform orientation state.

In such a liquid crystal element, the optical image formed by laser writing using the abovementioned method can also be erased. Specifically, an optical image previously formed by writing can be erased by installing respective electrodes on the two substrates that make up the liquid crystal element, heating the entire liquid crystal element by means of a heat source (e. g., a heater) other than the laser light such that the liquid crystal phase reaches an isotropic phase, and then cooling the liquid crystal element until a homeotropic texture is formed, in the case of a smectic liquid crystal, or until a granduran texture is formed in the case of a cholesteric-nematic liquid crystal.

A liquid crystal element using such a photo-thermal conversion recording system does not require a matrix electrode structure that forms pixels; image patterns can be formed simply by scanning light signals obtained by conversion from electrical signals. Furthermore, such a system is also advantageous in that images can be obtained on a large screen. However, in cases where laser light is used, the following drawback is encountered: namely, the efficiency with which this laser light is absorbed and converted into thermal energy is insufficient, and even if light signals are scanned, sufficient writing cannot be performed. In the past, therefore, a liquid crystal element using a guest-host type photo-thermal conversion recording system has been proposed in which a black dye is mixed with a smectic liquid crystal as

disclosed (for example) in "Society of Information Display International Symposium, Digest of Technical Paper[s]", pp. P34-49, 172-187, 238253 (1982).

With the development of compact, low-cost lasers in recent years, semiconductor lasers that can be directly modulated have been developed. In most cases, the oscillation wavelengths of such lasers are 700 nm or greater; generally, furthermore, the laser light power of such lasers is smaller than that of gas lasers such as argon lasers, helium lasers and the like. Accordingly, in cases where such semiconductor lasers are used to perform photo-thermal conversion recording, it is effective if the absorption characteristics of the laser-sensitive layer have an absorption peak on the long-wavelength side (generally 700 nm to 850 nm).

However, in the case of conventional photo-thermal conversion recording media, the efficiency with which laser light is absorbed and converted into thermal energy is insufficient. For example, in the case of an optical disk, the photo-thermal conversion recording layer formed with an inorganic substance of the type described above as the chief component has a high reflectivity with respect to laser light; as a result, such a layer suffers from a drawback in that the laser utilization rate drops so that high sensitivity characteristics cannot be obtained. Furthermore, setting the sensitive wavelength region at 700 nm or higher leads to the drawback of complicating the layer composition of the laser-

sensitive layer. In recent years, therefore, organic compounds in which a substance transformation can be accomplished using relatively long-wavelength light energy have been studied. For example, it is known that organic compounds containing pyrylium dyes disclosed in U.S. Patent No. 4315983 and "Research Disclosure" 20517 (1981.5) and organic compounds containing squarylium dyes disclosed in "J. Vac. Sci. Technol., 18 (1), Jan./Fe. 1981, P105 to P109 are sensitive to lasers at wavelengths of 700 nm or greater.

Generally, however, the absorption characteristics of organic compounds are unstable at longer wavelengths, and such compounds suffer from problems such as a tendency to decompose in the case of even a slight increase in temperature.

Meanwhile, liquid crystal elements using a photo-thermal conversion recording system of the guest-host type also suffer from a drawback: namely, since the power is low in cases where a semiconductor laser of the abovementioned type is used, the efficiency with which the laser light is absorbed and converted into thermal energy is insufficient, so that a high power or low-speed light signal scanning is required.

Furthermore, in the case of liquid crystal elements using the abovementioned black dye, a white image pattern is formed on a black background; accordingly, such liquid crystal elements suffer from a drawback in that the display is not favorable in terms of human engineering.

[Problems to Be Solved by the Invention]

Thus, various conditions required in photo-thermal conversion recording media used as optical disks or liquid crystal elements must be satisfied; currently, therefore, it cannot be said that photo-thermal conversion recording media that are sufficiently satisfactory in terms of practicality have necessarily been developed.

Accordingly, it is a first object of the present invention to provide a novel and useful photo-thermal conversion recording medium.

Furthermore, it is a second object of the present invention to provide a photo-thermal conversion recording medium which has absorption characteristics at wavelengths in the visible and near infrared region, which can effectively absorb light and convert this light into thermal energy, and which allows high-density recording and optical playback.

Furthermore, it is a third object of the present invention to provide a thermally stable photo-thermal conversion recording medium which eliminates the abovementioned drawbacks.

Furthermore, it is a fourth object of the present invention to provide novel a photo-thermal conversion recording medium for use in optical disks.

Furthermore, it s a fifth object of the present invention to provide a photo-thermal conversion recording medium for use in optical disks which has a high sensitivity at wavelengths

in the visible region and near infrared region, and which has a sufficient S/N ratio.

Furthermore, it is a sixth object of the present invention to provide a liquid crystal element which can use a novel photo-thermal conversion recording system.

Furthermore, it is a seventh object of the present invention to provide a liquid crystal element using a photo-thermal conversion recording system which can form optical image patterns in accordance with the scanning of light signals from a light signal generator using a laser oscillator. [Means Used to Solve the Abovementioned Problems] and [Effect]

Such objects of the present invention are achieved by photo-thermal conversion recording medium which contains an azulenium salt compound expressed by the following general formula [I].

General Formula [I]

[insert formula]

In general formula [1], R_1 through R_7 each indicate a hydrogen atom, halogen atom (chlorine atom, bromine atom or iodine atom) or monovalent organic group. Monovalent organic groups may be selected from a broad range of groups; in particular, alkyl groups (methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, n-amyl, n-hexyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, t-

octyl or the like), alkoxy groups (methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy or the like), substituted or unsubstituted aryl groups (phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl, methoxyphenyl, ethoxyphenyl, chlorophenyl, nitrophenyl, dimethylaminophenyl, α -naphthyl, β -naphthyl or the like), substituted or unsubstituted heterocyclic groups (pyridyl, quinolyl, carbazolyl, furyl, thienyl, pyrazolyl or the like), substituted or unsubstituted aralkyl groups (benzyl, 2-phenylethyl, 2-phenyl-1-methylethyl, bromobenzyl, 2-bromophenylethyl, methylbenzyl, methoxybenzyl, nitrobenzyl [or the like]), acyl groups (acetyl, propionyl, butyryl, valeryl, benzoyl, toloyl, naphthoyl, phthaloyl, furoyl or the like), substituted or unsubstituted amino groups (amino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, acetylamino, benzoylamino or the like), substituted or unsubstituted styryl groups (styryl, dimethylaminostyryl, diethylaminostyryl, dipropylaminostyryl, methoxystyryl, ethoxystyryl, methylstyryl or the like), nitro groups, hydroxy groups, mercapto groups, thio ether groups, carboxy groups, carboxylic acid esters, carboxylic acid amides, cyano groups, and substituted or unsubstituted arylazo groups (phenylazo, α -naphthylazo, β -naphthylazo, dimethylaminophenylazo, chlorophenylazo, nitrophenylazo, methoxyphenylazo, tolylazo or the like). Furthermore, substituted or unsubstituted condensed rings may be formed by at least one combination among combinations of R_1

and R_2 , R_2 and R_3 , R_3 and R_4 , R_4 and R_5 , R_5 and R_6 , and R_6 and R_7 . Such condensed rings may be five-member, six-member or seven-member rings; examples include aromatic rings, heterocyclic rings and rings formed from aliphatic chains.

Furthermore, in general formula [1], M indicates a metallic element that forms a metallocene; here, Fe, Ni, Co, Mn, Ti, Mo, Cr, V or the like is desirable. n indicates an integer of 0 or 1.

Z^- indicates an anion residue; concrete examples of Z^- include anion residues such as perchlorate, fluoroborate, sulfoacetate, iodide, chloride, bromide, p-toluenesulfonate, alkylsulfonates, alkyldisulfonates, benzenedisulfonate, halosulfonates, picrate, a tetracyanoethylene anion, a tetracyanoquinodimethane anion and the like.

Concrete examples of azulonium salt compounds that can be used in the present invention are shown below.

Compound No.

Example of Compound

[insert formulae]

As is described in Journal of the Chemical Society, P. 1110 to P. 1117 (1958), Journal of the Chemical Society, P. 484 to P. 501 (1960), and Journal of the Chemical Society, P. 3578 to P. 3593 (1961), these azulonium salt compounds can be obtained by condensing various azulene compounds with

corresponding metallocene compounds in an appropriate solvent in the presence of a strong acid. Examples of reaction solvents that can be used include alcohols such as ethanol, butanol, benzyl alcohol and the like, nitriles such as acetonitrile, propionitrile and the like, organic carboxylic acids such as acetic acid and the like, acid anhydrides such as acetic anhydride and the like, and aliphatic ethers such as dioxane, tetrahydrofuran and the like. Furthermore, aromatic hydrocarbons such as benzene and the like may be mixed with these solvents. The temperature of the condensation reaction may be selected as desired up to the boiling point of the solvent. The corresponding metallocene aldehydes can be synthesized (for example) by the method described in Tetrahedron Letters No. 21, P. 1 to 4 (1959).

Synthesis Example 1

A solution comprising 7.92 g of 1,4-dimethyl-7-isopropylazulene and 400 ml of tetrahydrofuran was added dropwise at room temperature to a solution comprising 8.60 g of ferrocene aldehyde, 10 ml of 70% perchloric acid and 400 ml of tetrahydrofuran; this mixture was agitated for 2 hours, and was then allowed to stand overnight. The deposited matter was filtered, and this filtrate was washed and filtered three times with 100 ml of tetrahydrofuran. Next, the product was washed and filtered twice with 200 ml of water, and was then washed and filtered with 100 ml of tetrahydrofuran and dried, thus producing 9.51 g of Compound No. 2. (Yield 48.1%)

Melting point: 182 to 184°C (capillary method)

Solution absorption spectrum: λ_{\max} 701 nm in acetonitrile

Elemental analysis: molecular formula $C_{26}H_{27}ClO_4Fe$

	Calculated Values (%)	Analysis Values (%)
C	63.11	63.05
H	5.50	5.55
Cl	7.17	7.12

Synthesis Example 2 (Compound No. 15)

A solution comprising 7.92 g of 1,4-dimethyl-7-isopropylazulene and 400 ml of tetrahydrofuran was added dropwise at room temperature to a solution comprising 8.60 g of ferrocene aldehyde, 25 ml of 50% hydroiodic acid and 400 ml of tetrahydrofuran; this solution was agitated for 2 hours, and was then allowed to stand overnight. The deposited matter was filtered, and was then washed and filtered three times with 100 ml of tetrahydrofuran. Next, the product was washed and filtered twice with 200 ml of water, and was then washed and filtered with 100 ml of tetrahydrofuran and dried, thus producing 8.73 g of Compound No. 15. (Yield 41.8%)

Elemental analysis: molecular formula $C_{26}H_{27}IF_2$

	Calculated Values (%)	Analysis Values (%)
C	59.80	59.88
H	5.21	5.16
I	24.30	24.24

The photo-thermal conversion recording medium of the present invention can be used in optical disk recording. For example, this medium can be formed as a medium in which a thin film 2 containing one of the abovementioned azulenium salt compounds is formed on the surface of a substrate 1 of the type shown in Fig. 1. Such a thin film 2 can be formed by vacuum-evaporating an azulenium salt compound expressed by the abovementioned general formula [I], or by applying a coating liquid in which such an azulenium salt compound is contained in an appropriate solvent. When the thin film is formed by coating, the abovementioned azulenium salt compound may be contained in the solvent in a disperse state or in an amorphous state. Furthermore, a resin may be included in the coating process as a binder; appropriate binders may be selected from a broad range of resins. Concrete examples of binders that can be used include cellulose esters such as nitro cellulose, cellulose phosphate, cellulose sulfate, cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose butyrate, cellulose myristate, cellulose palmitate, cellulose acetate-propionate, cellulose acetate-butyrate and the like, cellulose ethers such as methylcellulose, ethylcellulose, propylcellulose, butylcellulose and the like, vinyl resins such as polystyrenes, polyvinyl chlorides, polyvinyl acetates, polyvinylbutyrals, polyvinylacetals, polyvinyl alcohols, polyvinylpyrrolidones and the like, copolymer resins such as styrene-butadiene copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers,

styrene-butadiene-acrylonitrile copolymers, vinyl chloride - vinyl acetate copolymers and the like, acrylic resins such as polymethyl methacrylates, polymethyl acrylates, polybutyl acrylates, polyacrylic acids, polymethacrylic acids, polyacrylamides, polyacrylonitriles and the like, polyesters such as polyethylene terephthalates and the like, polyallylate resins such as poly(4,4'-isopropylidenediphenylene-co-1,4-0-cyclohexylenedimethylene carbonates), poly(ethylenedioxy-3,3'-phenylene thiocarbonates), poly(4,4'-isopropylidenediphenylene carbonate-co-terephthalates), poly(4,4'-isopropylidenediphenyl carbonates), poly(4,4'-sec-butylidenediphenyl carbonates), poly(4,4'-isopropylidenediphenylcarbonate-block-oxyethylenes) and the like, polyamides, polyimides, epoxy resins, phenol resins, and polyolefins such as polyethylenes, polypropylenes, chlorinated polyethylenes and the like.

Organic solvents that can be used in the coating process differ according to the type of binder and according to whether the abovementioned compound is placed in a dispersed state or amorphous state when contained in the binder. Generally, examples of solvents that can be used include alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol and the like, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone and the like, amides such as N, N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide and the like, sulfoxides such as dimethyl sulfoxide and the like, ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol monomethyl ether and the like, esters

such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate and the like, halogenated aliphatic hydrocarbons such as chloroform, methylene chloride, dichloroethylene, carbon tetrachloride, trichloroethylene and the like, and aromatic solvents such as benzene, toluene, xylene, ligroin, monochlorobenzene, dichlorobenzene and the like.

The coating process can be performed using a coating method such as an immersion coating method, spray coating method, spinner coating method, bead coating method, Mayer bar coating method, blade coating method, roller coating method, curtain coating method or the like.

When the thin film 2 is formed together with a binder, the content of the abovementioned azulenium salt compound is 0.1 to 99 wt %, preferably 40 to 90 wt %, in the thin film 2. Furthermore, the thickness of the dried film or vacuum-evaporated film is 10 microns or less, preferably 2 microns or less.

A plastic such as a polyester, acrylic resin, polyolefin resin, phenol resin, epoxy resin, polyamide, polyimide or the like, or a glass or metal, can be used as the substrate 1.

The photo-thermal conversion recording medium of the present invention is obtained by forming a thin film 2 (electromagnetic radiation sensitive layer) on the surface of the substrate 1 used as a support. However, various types of auxiliary layers may also be formed. For example, a substrate which has a surface coating layer comprising an inorganic or

organic substance for the purpose of adjusting the thermal constant on the surface of the substrate 1 can be used. Furthermore, a protective layer comprising a transparent substance may be disposed on the surface of the thin film 2. This protective layer is effective in preventing mechanical damage; furthermore, by forming this layer with an appropriate thickness, the layer can be used as an anti-reflection film, so that this layer is also effective in improving the sensitivity. Furthermore, a reflective layer 3 can be disposed between the thin film 2 and substrate 1 as shown in Fig. 2. This reflective layer 3 may be formed as a vapor deposition layer or laminated layer of a reflective metal such as aluminum, silver, chromium or the like.

Furthermore, pre-grooves which have the function of track guide grooves or address designating grooves (as described in the specification of Japanese Patent Application No. 57-72374) may be formed in the photo-thermal conversion recording medium of the present invention.

Furthermore, in the photo-thermal conversion recording medium of the present invention, as is shown in Fig. 3, pits 5 can be formed by subjecting the thin film 2 to irradiation (or contact) with electromagnetic radiation 4, e. g., laser light with an oscillation wavelength in the visible to infrared region from a gallium-arsenic-aluminum semiconductor laser (oscillation wavelength: 820 nm), an argon gas laser (oscillation wavelength: 488.515 nm), a helium-neon gas laser

(oscillation wavelength: 632.8 nm) or the like, light from various types of pulsed light emitting lamps such as xenon flash lamps or the like, infrared lamp light or a heater. The areas where these pits are formed differ in reflectivity from the areas in which no pits are formed; accordingly, pits can be formed by scanning electron radiation along the tracks; furthermore, a low-output laser can be scanned along the tracks over the areas where pits are formed and the areas where no pits are formed, so that the difference in reflectivity can be read out by a photo-detector.

In another concrete example of the present invention, the present invention can be applied as a liquid crystal element with a photo-thermal conversion recording system. For example, Fig. 4 shows a sectional view of a liquid crystal element constituting one example of the photo-thermal conversion recording medium of the present invention; as is shown in this figure, a liquid crystal in which an azulenium salt compound expressed by the abovementioned general formula [I] is dissolved is used as the liquid crystal composition 108. A smectic liquid crystal is appropriate as the liquid crystal used in the liquid crystal element that is used in the photo-thermal conversion recording medium of the present invention. In particular, the A phase or C phase of a smectic liquid crystal that possesses positive dielectric anisotropy is suitable. Such a smectic liquid crystal is oriented in a smectic phase with a homeotropic texture until locally heated

by a laser beam. As the temperature rises, this liquid crystal can undergo a phase transition from smectic phase with homeotropic texture to a nematic phase, and then to an isotropic phase. Next, when the liquid crystal is caused to undergo a phase transition from an isotropic phase to a smectic phase in an abruptly cooled state, a smectic phase with a focal conic texture that has light scattering characteristics is formed. Accordingly, when the smectic phase in the liquid crystal element is locally heat to an isotropic phase by irradiation with a laser beam, and is then rapidly cooled, these locations assume a smectic phase with a focal conic texture. Since this state has light scattering characteristics, a still image pattern can be formed by light signal scanning with the abovementioned laser beam.

Compounds which can form a smectic phase with positive dielectric anisotropy that can be used in the liquid crystal element of the present invention include the compounds described in (for example) Japanese Patent Application Laid-Open No. 56-150030, Japanese Patent Application Laid-Open No. 57-40429, Japanese Patent Application Laid-Open No. 57-51779 and the like.

Azulenium salt compounds expressed by the abovementioned general formula [1] may be contained in the liquid crystal composition 108 in the range of 0.1 wt % or greater, preferably 1 wt % to 3 wt %, relative to the liquid crystal.

Furthermore, a mixed liquid crystal comprising a cholesteric liquid crystal and smectic liquid crystal having positive dielectric anisotropy may also be used in the liquid crystal element of the present invention. An appropriate content of such a cholesteric liquid crystal in the liquid crystal composition 108 is a content in the range of 0.5 wt % to 15 wt %, preferably in the range of 1 wt % to 5 wt %.

Examples of cholesteric liquid crystals that can be used in the present invention include cholesteryl compounds such as cholesteryl chloride, cholesteryl bromide, cholesteryl iodide, cholesteryl nitrate, cholesteryl chlorodecanoate, cholesteryl butyrate, cholesteryl caprate, cholesteryl oleate, cholesteryl linolate, cholesteryl laurate, cholesteryl myristate, cholesteryl heptylcarbamate, cholesteryl decyl ether, cholesteryl lauryl ether, cholesteryl oleyl ether and the like.

A liquid crystal element using such a mixed liquid crystal undergoes a phase transition from a homeotropic smectic phase to an isotropic phase as a result of local heating by a laser beam; when this liquid crystal is cooled, a smectic phase with a focal conic texture is formed in the same manner as described above.

In a liquid crystal element in which recording is performed by the abovementioned system, the entire surface of the liquid crystal composition 108 is heated by means of (for example) a heater so that a phase transition to an isotropic phase is caused to take place. Then, an appropriate direct

current or alternating current is applied across electrodes 103 and 104 disposed on the substrates 101 and 102 (for example, transparent glass plates or plastic plates such as acrylic plates or the like) that make up the liquid crystal element, and the liquid crystal is rapidly cooled; in this way, a phase transition of isotropic phase \rightarrow nematic phase \rightarrow smectic phase can be caused to take place. In this case, since the liquid crystal has positive dielectric anisotropy in the nematic phase, the nematic liquid crystal is oriented in the direction of the electric field. Furthermore, when the liquid crystal is cooled, a smectic A phase or C phase with a homeotropic texture is formed, and the written image pattern is erased. The electrodes 103 and 104 are generally obtained by means of transparent electrode films of indium oxide, tin oxide or ITO (indium tin oxide). If necessary, these electrodes can be obtained by means of metal electrode films of aluminum, chromium, silver, nickel or the like. It is desirable that these electrodes 103 and 104 be applied as coatings over the entire surfaces of the substrates 101 and 102; there is not necessarily any need to form a specified pattern shape or matrix electrode structure. However, these electrodes can also be designed with a specified pattern shape or matrix electrode structure if necessary.

In the liquid crystal element of the present invention, orientation controlling films 106 and 107 comprising coating films of an insulating substance may be disposed on the

respective electrodes 103 and 104. These orientation controlling films 106 and 106 have a surface structure which makes it possible to control the direction of alignment of the liquid crystal composition to a desired state at these critical interfaces. Furthermore, these orientation controlling films also function as insulating films that can prevent the generation of an electric current flowing through the liquid crystal composition 108. For example, such orientation controlling films 106 and 107 can be obtained by forming insulating substances such as silicon monoxide, silicon dioxide, aluminum oxide, zirconia, magnesium fluoride, cerium oxide, cerium fluoride, silicon nitride, silicon carbide, boron nitride, polyvinyl alcohols, polyimides, polyamidoimides, polyester imides, poly-para-xylylenes, polyesters, polycarbonates, polyvinylacetals, polyvinyl chlorides, polyamides, polystyrenes, cellulose resins, melamine resins, urea resins, acrylic resins, organosiloxanes, polyethylene fluorides and the like as coating films by vacuum evaporation, immersion coating, spinner coating, spray coating or the like.

The orientation controlling films 106 and 107 may have a surface structure that causes the liquid crystal composition 108 to have a homogeneous orientation by rubbing the surface thereof with a cloth, paper, velvet or the like, or by using an oblique vacuum evaporation technique for the formation of the coating film, according to a predetermined writing system.

Alternatively, these films may have a surface structure which causes the liquid crystal composition 108 to have a homeotropic orientation by treating the surface with a compound such as a silane compound having perfluoroalkyl groups as described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 50-36150, an alkyltrialkoxysilane as described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 50-50947, or a tetraalkoxysilane as described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 50-63955.

The thickness of the orientation controlling films 106 and 107 varies according to the type of insulating substance used, but is generally set in the range of 100 angstroms to 1 μ , and is preferably set in the range of 500 angstroms to 2000 angstroms. Furthermore, it is desirable that the thickness of these orientation controlling films 106 and 107 be set at a thickness which allows the films to act as anti-reflection films as well.

Furthermore, the still image described above is formed by irradiating the liquid crystal element of the present invention with a laser beam 110 from the direction of the back surface as shown in the figures. Observation light 109 such as natural light, halogen lamp light, xenon lamp light, fluorescent lamp light or the like is caused to be incident on the element from the direction of the front surface, and the abovementioned still image can be observed as this light reflected from a cold mirror 105. This cold mirror 105

generally has a sufficiently high reflectivity with respect to visible light, and has high transmissivity characteristics to light at long wavelengths of 600 nm or greater. In concrete terms, a multi-layer film comprising Ge/MgF_2 ($1/4 \lambda$)/ GeO_2 ($1/4 \lambda$)/ MgF_2 ($1/4 \lambda$)/ GeO_2 ($1/4 \lambda$) is known. In the present invention, however, the use of a cold mirror 105 may also be omitted. Furthermore, in the element of the present invention, a cold filter (not shown in the figures) may also be disposed between the electrode 103 and the orientation controlling film 106. This cold filter has a sufficiently high transmissivity with respect to visible light, and sufficiently high reflectivity characteristics with respect to light at long wavelengths.

[Embodiments]

The present invention will be described in detail below in terms of embodiments; however, the present invention is not limited to these embodiments.

Embodiment 1

12 parts by weight of a nitrocellulose solution (manufactured by Daicel Chemical Industries, Ooharesu lacquer: 25 wt % methyl ethyl ketone solution of nitrocellulose), 3 parts by weight of the abovementioned Compound No. 2 and 70 parts by weight of methyl ethyl ketone were thoroughly mixed using a ball mill. This mixed liquid was applied as a coating to disk-form aluminum vacuum-

evaporated glass plate with a diameter of 30 cm by a spinner coating method, and was then dried, thus producing a recording layer with a weight of 0.6 g/m².

The optical disk recording medium thus prepared was attached to a turntable, and recording was performed by scanning the recording layer in track form with a gallium-aluminum-arsenic semiconductor laser (oscillation wavelength 780 nm) with an output of 5 mW and a pulse width of 8 MHz focused to a spot size of 1.0 microns, while rotating the turntable at 1000 rpm.

When the surface of this recorded optical disk was observed with a scanning electron microscope, clear pits were observed. Furthermore, when a low-output gallium-aluminum-arsenic semiconductor laser was directed onto this optical disk, and the reflected light was detected, a waveform with a sufficient S/N ratio was obtained.

Furthermore, in order to measure the durability and stability over time following recording, the abovementioned recorded recording medium was allowed to stand for 240 hours in a forced environment at a temperature of 35°C and a relative humidity of 95%, after which the surface of the recorded recording medium was observed under a microscope in the same manner as described above. In this case, pits similar to those observed prior to the durability test were seen. Furthermore, when a low-output gallium-arsenic-aluminum semiconductor laser was directed onto this recording medium

that had been recorded and subjected to the abovementioned durability test, and the reflected light was detected, a waveform with a sufficiently high S/N ratio was obtained.

Embodiment 2

The abovementioned Compound No. 12 was applied as a coating to the surface of a disk-form aluminum vacuum-evaporated glass plate with a diameter of 30 cm by a spinner coating method in the same manner as in Embodiment 1, thus producing an optical disk recording medium with a 0.6 g/m^2 recording layer.

When information was recorded on and played back from this optical disk recording medium in the same manner as in Embodiment 1, a waveform with a sufficient S/N ratio was observed. Furthermore, when the surface of the recording layer following the writing of information was observed with a scanning electron microscope, it was found that clearly defined pits were formed. Moreover, when a durability test was performed by the same method as in Embodiment 1 following recording, similar results were obtained.

Embodiment 3

The abovementioned Compound No. 15 was applied as a coating to the surface of a disk-form aluminum vacuum-evaporated glass plate with a diameter of 30 cm by a spinner coating method in the same manner as in Embodiment 1, thus producing an optical disk recording medium with a 0.6 g/m^2 recording layer.

When information was recorded on and played back from this optical disk recording medium in the same manner as in Embodiment 1, a waveform with a sufficient S/N ratio was observed. Furthermore, when the surface of the recording layer following the writing of information was observed with a scanning electron microscope, it was found that clearly defined pits were formed. Moreover, when a durability test was performed by the same method as in Embodiment 1 following recording, similar results were obtained.

Embodiment 4

The abovementioned Compound No. 17 was applied as a coating to the surface of a disk-form aluminum vacuum-evaporated glass plate with a diameter of 30 cm by a spinner coating method in the same manner as in Embodiment 1, thus producing an optical disk recording medium with a 0.8 g/m² recording layer.

When information was recorded on and played back from this optical disk recording medium in the same manner as in Embodiment 1, a waveform with a sufficient S/N ratio was observed. Furthermore, when the surface of the recording layer following the writing of information was observed with a scanning electron microscope, it was found that clearly defined pits were formed. Moreover, when a durability test was performed by the same method as in Embodiment 1 following recording, similar results were obtained.

Embodiment 5

The abovementioned Compound No. 19 was applied as a coating to the surface of a disk-form aluminum vacuum-evaporated glass plate with a diameter of 30 cm by a spinner coating method in the same manner as in Embodiment 1, thus producing an optical disk recording medium with a 0.6 g/m² recording layer.

When information was recorded on and played back from this optical disk recording medium in the same manner as in Embodiment 1, a waveform with a sufficient S/N ratio was observed. Furthermore, when the surface of the recording layer following the writing of information was observed with a scanning electron microscope, it was found that clearly defined pits were formed. Moreover, when a durability test was performed by the same method as in Embodiment 1 following recording, similar results were obtained.

Embodiment 6

An embodiment in which a display pattern is formed using the liquid crystal element of the present invention is shown in Fig. 5.

Among the compounds expressed by the abovementioned general formula [I], Compound No. 2 was dissolved in a smectic liquid crystal (4,4'-cyanooctylbiphenyl, with positive dielectric anisotropy) at the rate of 2 wt %. In this case, the abovementioned compound was added after the liquid crystal composition was heated to an isotropic phase, and this liquid was injected into a cell whose inside wall surfaces were

subjected to a homeotropic orientation treatment. Afterward, a smectic phase liquid crystal with a homeotropic texture was formed by gradual cooling

The laser oscillator 202 that generates the laser beam used to write an image into the liquid crystal cell 201 may be selected from laser oscillators with wavelengths corresponding to the absorption efficiency of the abovementioned compound contained in the liquid crystal. In particular, a long-wavelength laser beam emitted from a helium-neon laser, semiconductor laser or YAG laser, or a short-wavelength laser beam emitted from an argon laser, may be used. The laser beam emitted from the laser oscillator 202 is modulated and deflected by passing through the modulator 203, slit 204, Y axis deflector 205 and X axis deflector 206, and is then focused by the writing lens 208, and directed onto the back surface of the liquid crystal element 201 via a dichroic mirror 209. The abovementioned modulator 203, Y axis deflector 205 and X axis deflector 206 are connected to a signal source 211 via a driving amplifier 210. As a result, the laser beam is modulated, so that digital electrical signals from the signal source 211 are converted into light signals. An image pattern is written into the liquid crystal element 201 by these light signals. Afterward, a Peltier element 212 attached to the periphery of the liquid crystal element 201 is actuated by a power supply 213, so that a rapidly cooled state is obtained, and the liquid crystal

element 201 is cooled so that a smectic phase with a focal conic texture is formed, thus forming an image pattern in which the locations irradiated by the light signals are in a light-scattering state. In this case, the temperature of the Peltier element 212 is controlled by a temperature controller 214.

This image pattern can be observed by lighting an illumination source 215 disposed on the front surface of the liquid crystal element 201.

Nest, in order to erase the abovementioned image pattern, a transparent heater 216 (e. g., an indium oxide film, tin oxide film or ITO film) disposed on the liquid crystal element 201 is heated by a heater power supply 218 via a temperature control part 217, so that the liquid crystal phase is caused to undergo a phase transition to an isotropic phase.

Afterward, while a voltage is applied across electrodes 219 and 220 disposed on the liquid crystal element 201 from an alternating-current power supply 221, the liquid crystal element 201 is gradually cooled, so that a smectic phase with a homeotropic texture is formed. As a result, the written image pattern is erased.

[Effects of the Invention]

The present invention possesses the following merits.

In the photo-thermal conversion recording medium of the present invention, the electromagnetic radiation sensitive layer of the thin film has a large absorption efficiency with

respect to electromagnetic radiation, so that recording by means of a helium-neon gas laser or xenon flash lamp with a low energy density is possible; furthermore, this medium is also effective in recording by means of a semiconductor laser which has an oscillation wavelength on the long-wavelength side. Moreover, the S/N ratio is high, and the playback efficiency is good. In addition, the compounds used in the present invention possess the advantage of being extremely stable with respect to heat.

Furthermore, the liquid crystal element used in the photo-thermal conversion recording medium of the present invention can be used in a large-screen display, and the present invention can also be applied to an optical disk system using a recording system in which pits are formed by scanning light signals containing specified information along tracks.

4. Brief Description of the Drawings

Figs. 1 and 2 are sectional views of respective optical disk photo-thermal conversion recording media of the present invention. Fig. 3 is an explanatory diagram which shows an embodiment of the photo-thermal conversion recording medium. Fig. 4 is a sectional view of a liquid crystal element showing one example of the photo-thermal conversion recording medium of the present invention. Fig. 5 is an explanatory diagram showing one example of a display system using the liquid crystal element of the present invention.

1: substrate, 2: thin film, 3: reflective layer, 4:
electromagnetic radiation, 5: pits, 101, 102: substrates, 103,
104: electrodes, 105: cold mirror, 106, 107: orientation
controlling films, 108: liquid crystal composition, 109:
observation light, 110: laser beam.

FIG. 1

1 SUBSTRATE

2 THIN FILM

FIG. 2

1 SUBSTRATE

2 THIN FILM

3 REFLECTIVE LAYER

FIG. 3

1 SUBSTRATE

2 THIN FILM

4 IRRADIATION WITH ELECTROMAGNETIC RADIATION

5 PIT

FIG. 4

101 SUBSTRATE

102 SUBSTRATE

103 ELECTRODE

104 ELECTRODE

105 COLD MIRROR

106 ORIENTATION CONTROLLING FILM

107 ORIENTATION CONTROLLING FILM

108 LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

FIG. 5

202 LASER OSCILLATOR

203 MODULATOR

205 Y AXIS DEFLECTOR

206 X AXIS DEFLECTOR

208 WRITING LENS

210 AMPLIFIER

211 SIGNAL SOURCE

213 PELTIER ELEMENT OPERATING POWER SUPPLY

214 TEMPERATURE CONTROLLER

217 TEMPERATURE CONTROL PART

218 HEATER POWER SUPPLY

221 ALTERNATING CURRENT POWER SUPPLY

Translator's notes:

1. On page 619, upper left quadrant, line 12 of the original, "granduran" is a transliteration of an unknown term.
2. On page 627, upper right quadrant, line 4 and elsewhere the original, "cold mirror" and "cold filter" are transliterations of unknown terms.
3. On Page 627, lower left quadrant, line 2, 「オーハーレスラッカー」 is not found.